

Synthesen und Reaktionen schwefelkoordinierter Molybdän-Komplexe

vorgelegt von
Jörg Schwarz
aus Unna

1983 # 131

Synthesen und Reaktionen schwefelkoordinierter Molybdän-Komplexe

**Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades**

**vorgelegt von
Jörg Schwarz
aus Unna**

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung : 25. 3. 1983

Vorsitzender der

Promotionskommission : Professor Dr. H. P. Beck

Erstberichterstatte r : Professor Dr. D. Sellmann

Zweitberichterstatte r : Professor Dr. W. P. Fehlhammer

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Anleitung von
Herrn Professor Dr. D. Sellmann
ausgeführt.

Herrn Professor Dr. Dieter Sellmann danke ich herzlich
für das ständige Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, und für seine verständnisvolle, vielfältige Förderung.

Den Herren Dr. P. Merbach, Dr. M. Moll und Dipl.-Chem. L. Zapf danke ich für die Aufnahme verschiedener Spektren.

Mein Dank gilt ferner allen Mitarbeitern unseres Arbeitskreises.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen:

Me	= Methyl (CH_3)
Et	= Ethyl (C_2H_5)
Bu	= n-Butyl (C_4H_9)
Cp	= pentahapto-Cyclopentadienyl ($\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5$)
Ph	= Phenyl (C_6H_5)
THF	= Tetrahydrofuran ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$)
Et_2O	= Diethylether (C_2H_5) $_2\text{O}$
MeOH	= Methanol (CH_3OH)
EtOH	= Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
DMF	= N,N-Dimethylformamid (CH_3) $_2\text{NCHO}$
DMSO	= Dimethylsulfoxid (CH_3) $_2\text{SO}$
h	= Stunde
RT	= Raumtemperatur
EI	= Elektronenstoßionisation
FD	= Felddesorption
$\checkmark$	= Valenzschwingung
dttd- H_2	= 2,3,8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan
dth	= 2,5-Dithiahexan
pte	= 1,2-Di(phenylthio)-ethan
dtddd	= 3,4,9,10-Dibenzo-2,5,8,11-tetrathiadodecan
dapte	= 1,2-Di(o-aminophenylthio)-ethan
dppe	= 1,2-Bis-(diphenylphosphino)-ethan

1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Allgemeiner Teil	9
2.1	Synthesen und Reaktionen von Mo(II)- Carbonylkomplexen mit Thioetherthiol- Liganden	9
2.1.1	CO-Substitutionsreaktionen an $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$ durch Phosphine	11
2.1.2	Versuche zur Synthese von $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{dppe})\text{dttd}]$ aus $\text{Mo}(\text{dppe})$ - Komplexen	14
2.2	Reaktionen von Mo(II)-Nitrosyl- komplexen mit dttd-H_2	17
2.2.1	Synthese von $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{dttd}]$	17
2.3	Synthesen und Reaktionen von Mo(O)- Carbonylkomplexen mit o-Methylthio- benzolthiol	19
2.3.1	Synthese und Reaktionsverhalten von $[\text{NMe}_4][\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$	20
2.3.2	Versuche zur Synthese von $[\text{NMe}_4]_2[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$	22
2.4	Synthesen und Reaktionen von Mo(II)- Verbindungen mit o-Methylthiobenzolthiol	23
2.5	Synthesen und Reaktionen von Mo(O)- Carbonylverbindungen und Mo(II)-Kom- plexen mit o-Benzoldithiol	25

2.5.1	Versuche zur Synthese von $[\text{NMe}_4]_2 [\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$	25
2.5.2	Synthese des $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]^{2-}$ - Komplexes als PPh_4 - und NEt_4 -Salz	26
2.5.3	Synthese von $[\text{NEt}_4]_4 [\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]$	29
2.5.4	Versuche zur Darstellung eines $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]^{4-}$ - Komplexes	32
2.5.5	Oxidationsreaktionen von $\text{Mo}(\text{O})$ - dithiolat-Komplexen	32
2.5.6	Reaktion von $[\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ mit o-Benzol- dithiol	34
2.5.7	Reaktion von $\text{K}_4\text{Mo}_2\text{Cl}_8$ mit o-Benzol- dithiol	35
2.6	Synthesen und Reaktionen von $\text{Mo}(\text{O})$ - Carbonylverbindungen mit dttd-H_2	37
2.7	Synthesen und Reaktionen von $\text{Mo}(\text{O})$ - Carbonylverbindungen mit Thioether- Liganden	40
2.7.1	Synthese von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3\}]$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3\}]$	40
2.7.1.1	Reaktionen von $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3\}]$	44
2.7.2	Synthese von $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{pte}]$	46
2.7.3	Synthese und Reaktionen von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$	47
2.8	Synthesen und Reaktionen von $\text{Mo}(\text{O})$ - und $\text{Mo}(\text{II})$ -Carbonylverbindungen mit dapte	51

2.8.1	Synthese von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dapte}]$	51
2.8.2	Reaktion von $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ mit dapte	55
2.9	^1H -NMR- und γ_{CO} -Daten dargestellter Mo-Schwefelcarbonylkomplexe	56
3.	Experimentelles	58
3.1	Allgemeines	58
3.2	Synthesen	59
3.2.1	Synthese von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$	59
3.2.2	Synthese von $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{dttd}]$	59
3.2.3	Synthese von $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{dttd}]$	60
3.2.4	Reaktion von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$ mit dppe	60
3.2.5	Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dppeI}_2]\text{CH}_2\text{Cl}_2$ mit Li_2dttd	61
3.2.6	Synthese von $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{dppe})\text{dttd}]$	62
3.2.7	Synthese von $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{dttd}]$	62
3.2.8	Synthese von $[\text{NMe}_4][\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$	63
3.2.9	Synthese von $[\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_4]$	63
3.2.10	Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit $(\text{NMe}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)$ zu $[\text{NMe}_4]_2[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$	64
3.2.11	Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit $\text{Li}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)$ im Einschlußrohr zu $\text{Li}_2[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$	64
3.2.12.	Synthese von $[\text{PPh}_4]_2[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$	65
3.2.13	Synthese von $[\text{NEt}_4]_2[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$	65
3.2.14	Synthese von $[\text{NEt}_4]_4[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_6\text{S}_2)_2]$	65
3.2.15	Oxidation von $[\text{NEt}_4]_4[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]$ mit Luft	66

3.2.16	Umsetzung von Mo(CO)_6 mit $\text{Li}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2$ und nachfolgende Oxidation mit Luft	67
3.2.17	Reaktion von $[\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ mit o-Benzol- dithiol	67
3.2.18	Reaktion von $\text{K}_4\text{Mo}_2\text{Cl}_8$ mit o-Benzoldithiol	68
3.2.19	Umsetzung von Mo(CO)_6 mit $(\text{NMe}_4)_2\text{dttd}$	68
3.2.20	Umsetzung von Mo(CO)_6 mit K_2dttd	69
3.2.21	Synthese von $[\text{Mo(CO)}_3\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3\}]$ und $[\text{Mo(CO)}_4\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3\}]$	70
3.2.22	Reaktion von $[\text{Mo(CO)}_4\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3\}]$ mit LiBEt_3H	71
3.2.23	Synthese von $[\text{Mo(CO)}_4\text{pte}]$	71
3.2.24	Synthese von $[\text{Mo(CO)}_3\text{dttd}]$	72
3.2.25	Synthese von $[\text{Mo(CO)}_3\text{dapte}]$	72
3.2.26	Reaktion von $\text{Mo(CO)}_4\text{Cl}_2$ mit dapte	73
4.	Zusammenfassung	74
5.	Literatur*	80

1. Einleitung und Problemstellung

Schwefelkoordinierte Molybdän-Komplexe besitzen in der Chemie des Molybdäns seit langem eine große Bedeutung, z. B. für die großtechnisch durchgeführte Entschwefelung von Mineralölprodukten [1a-1c].

Struktur und Eigenschaften der Mo-S-Komplexe hängen stark von der Oxidationsstufe des Zentralatoms und den jeweiligen Schwefelliganden ab. Die im folgenden Abschnitt in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe des Molybdäns zusammengefaßten Mo-S-Komplexe lassen die Vielfalt der bisher synthetisierten Mo-S-Verbindungen erkennen [1d].

a) Mo(VI)-Komplexe:

Einfachste Vertreter sind die Thiomolybdat-Ionen $[\text{MoS}_4]^{2-}$, $[\text{MoO}_3\text{S}]^{2-}$ bzw. $[\text{MoO}_2\text{S}_2]^{2-}$, die durch die stöchiometrische Umsetzung von $[\text{MoO}_4]^{2-}$ und H_2S erhältlich sind [2a-2e]. Das $[(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OMo}(\text{S}_2)_2]^{2-}$ -Ion und $[\text{NMe}_4]_2[\text{Mo}_2(\text{S}_2)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sind Beispiele für die seltenen Komplexe mit "side on" gebundenen Disulfid-Liganden [3]. Mit 1,1-Dithiolato-Liganden wie z. B. den Dithiocarbamaten $\text{R}_2\text{N-CS}_2^-$ (dtc) ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Propyl}, \text{Butyl}$) wurden die Oxo-Molybdän-Komplexe $[\text{MoO}_2(\text{dtc})_2]$ beschrieben [4], während mit 1,2-Dithiolaten die Tris-dithiolato-Komplexe entstehen, die schon früh-

zeitig zur photometrischen Molybdänbestimmung eingesetzt wurden [5a-5e]. Beispiele von Liganden, die Tris-dithiolato-Komplexe bilden, sind: $[S_2C_2R_2]^{2-}$ (R= CN (mnt=Maleonitrildithiolat) [6a-6d], Ph [7a,b], p-CH₃C₆H₄ [7b], CH₃ [7b], CF₃ [8a,b], H [9a,b]) und die Benzolderivate $(S_2C_6H_3CH_3)^{2-}$ [10a-c], $[S_2C_6H_2(CH_3)_2]^{2-}$, $(S_2C_6F_4)^{2-}$ [12], $(S_2C_6Cl_4)^{2-}$ [13] sowie $(S_2C_6H_4)^{2-}$ [10c]. Strukturell sind die Tris-dithiolato-Komplexe besonders interessant; $[Mo(S_2C_2H_2)_3]$ war der erste 6-fach koordinierte trigonal-prismatische Mo-S-Komplex.

Mit o-Aminothiophenol und MoO_4^{2-} lassen sich die Tris-Chelatkomplexe $[Mo(S-C_6H_4-NH)_3]$ isolieren [14a,b]. Makrozyklische Polythioether-Komplexe des Typ's $[MoO_2Cl_2(TTP)]$ (TTP = 1,4,8,11-Tetrathiacyclotetradecan) wurden von Sevdic und Fekete synthetisiert [45].

b) Mo(V)-Komplexe:

Dimere Komplexe mit S- bzw. O- Brücken spielen in der Chemie des Mo(V)-Oxidationszustandes eine besondere Rolle. Nach der Art der Brücke unterscheidet man einfach sauerstoffverbrückte Komplexe wie $[Mo_2O_3(EtXan)_4]^{[4a,15]}$ (EtXan= H₅C₂OCS₂⁻) mit cis-ständigen O-Gruppen bzw. $[Mo_2O_3(Et_2dtp)_4]^{[16]}$ (Et₂dtp= S₂P(OC₂H₅)₂⁻) mit trans-ständigen O- Gruppen und doppelt sauerstoffverbrückte Komplexe wie $[Mo_2O_4(Et_2dtc)_4]^{[18]}$ (Et₂dtc= (C₂H₅)₂NCS₂⁻). Mit den natürlich vorkommenden S-Aminosäuren wie

Cystein ($\text{HS-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$) bzw. Peptiden wie Glutathion ($\text{HOOC-CH(NH}_2\text{)-CH}_2\text{CH}_2\text{CONH-CH(CH}_2\text{SH)-CONHCH}_2\text{COOH}$) werden $\text{Na}_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{cys})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ^[17a] und $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{glutathion})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[17b] gebildet, die neben vielen anderen Mo-S-Verbindungen in der Bioanorganischen Chemie als Modellsubstanzen für die aktiven Zentren von Molybdänenzymen große Bedeutung erlangt haben.

Außer den O-verbrückten Komplexen existieren auch die S-verbrückten Analoga wie z.B. $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{Cp})_2]$ ^[19] bzw. $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{Bu}_2\text{dtc})_2]$ ^[20].

Durch die Reaktion von $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{oxin})_2(\text{py})_2]$ (oxin = 8-Hydroxychinolin $\text{C}_9\text{H}_7\text{NOH}$, py = Pyridin $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) mit Monomercaptoethylenglykol $\text{HO-CH}_2\text{CH}_2\text{-SH}$, entsteht das O-verbrückte Dimere $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O})(\text{oxin})_2]$ ^[21], das die "side on" verbrückend gebundene $[\text{S-CH}_2\text{CH}_2\text{-O}]$ - Gruppe enthält.

Neben den vielen zweikernigen seien die einkernigen Komplexe kurz erwähnt: $[\text{MoOCl}_3(\text{SPPH}_3)]$ ^[22] bzw. mit Dithiocarbamaten $[\text{Mo}(\text{R}_2\text{dtc})_4 \text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{J}^-$) ^[23].

c) Mo(IV)-Komplexe:

Entgegen den früheren Annahmen, daß Mo(IV)-Komplexe in Lösung disproportionieren müssen, konnten in jüngerer Zeit auch Mo(IV)-Schwefel-Komplexe synthetisiert werden.

Mit Dithiocarbamaten bzw. Dithiophosphinaten wurden die Oxo-Molybdän(IV)-Komplexe $[\text{MoO}(\text{R}_2\text{dtc})_2]$ ^[24 a-c] ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{n-C}_3\text{H}_7$) bzw. $[\text{MoO}(\text{S}_2\text{PR}_2)_2]$ ^[25, 24b] ($\text{R} = \text{O-i-C}_3\text{H}_7, \text{OPh, OEt}$) und die sauerstoff-freien 8-fach koordinierten Komplexe wie $[\text{Mo}(\text{R}_2\text{dtc})_4]$ ^[26a-c]

(R = Me, Et, $(\text{CH}_2)_4$) sowie die Dithiocarboxylat-Komplexe $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CR})_4]^{[27]}$ (R = CH_2Ph , Ph) erhalten.

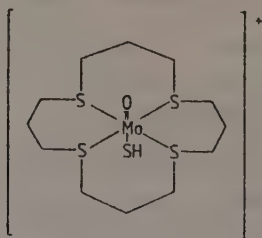
Auch mit 1,2-Dithiolato-Liganden wie z.B. Maleonitrildithiolat, $\text{mnt}^{2-} [\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2]^{2-}$ existiert das zu den Mo(VI) Komplexen analoge Salz $[\text{Ph}_4\text{As}]_2[\text{Mo}(\text{mnt})_3]$; seine Struktur stellt einen Übergang von Oktaeder zu trigonalem Prisma dar [1d].

Auf die Vielzahl der Cyclopentadienyl-Mo-S-Komplexe vom Typ $[\text{Cp}_2\text{MoX}_2]$ ($\text{X}_2 = (\text{SH})_2$, $(\text{SR})_2$, S_4) bzw. $[\text{Cp}_2\text{MoXL}]^+$ ($\text{XL} = \text{Br}(\text{SMe}_2)$, $\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, $\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$, Cystein, Glycin) sei nur kurz hingewiesen [1d].

Mit dem aliphatischen Thioether-Thiolat-Liganden

R = $(\text{HS}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH})$ konnte das trigonal prismatische $[\text{MoR}_2]^{[28]}$ synthetisiert werden.

Röntgenstrukturanalytisch konnte kürzlich der cyclische Mo(IV)-Thioether-Komplex:



identifiziert werden, der einen direkt an das Mo-Zentrum koordinierten HS-Liganden aufweist [29].

d) Mo(III)-Komplexe:

Mo(III)-Thiolato-Komplexe vom Typ $[\text{Mo}(\text{SR})_3]^{[26a, 30]}$

(R = Me, Et Ph, C₅H₁₁) sind schon recht lange bekannt. Sie bilden sich bei der Reaktion von Mo(CO)₆ mit Thiolen oder Disulfiden in guten Ausbeuten.

Aus MoCl₄ bzw. MoCl₅ läßt sich mit S₂PF₂ der monomere Tris-1,1-Dithiolato-Komplex [Mo(S₂PF₂)₃] synthetisieren [31].

e) Mo(II)-Komplexe:

Mo(II)-Schwefelkomplexe entstehen bei der Oxidation von Mo(O)-Komplexen mit Halogenen; so kann [Mo(CO)₃(dth)I₂] (dth = CH₃SCH₂CH₂SCH₃) aus [Mo(CO)₄dth] und I₂ hergestellt werden [33].

Mit Dithiocarbamaten R₂NCS₂⁻ bilden sich aus Mo(CO)₄Cl₂ die 7-fach koordinierten Tricarbonyl- wie auch Dicarbonyl-Komplexe: [Mo(CO)₃(R₂NCS₂)₂] (R= Me, Et, Benzyl), [Mo(CO)₂{(PhCH₂)₂NCS₂}₂] [35]. Die Tricarbonyl-Dithiocarbamat-Komplexe spalten reversibel CO ab bzw. reagieren mit Phosphinen wie dppe (1,2-Bis(diphenylphosphino)-ethan) und auch mit C₂H₂ zu den entsprechenden Monocarbonyl-komplexen: [Mo(CO)(Et₂NCS₂)₂(dppe)] [34, 35] bzw. [Mo(CO)(Et₂NCS₂)₂(C₂H₂)] [36]. Analoge Reaktionen können mit dem Dithiophosphinato-Komplex [Mo(CO)₂(S₂P(i-C₃H₇)₂)] [37] durchgeführt werden.

Dimere Mo(II)-Komplexe mit Mo-Mo - Mehrfachbindungen entstehen aus [Mo₂(CH₃COO)₄] mit Xanthogenaten (ROCS₂⁻), z.B. [Mo₂(i-C₃H₇OCS₂)₄] [38].

f) Mo(O)-Komplexe:

Mo(O)-Komplexe mit Thiolaten sind bislang nicht bekannt.

Mit einfachen Thioethern konnten bereits relativ früh die Komplexe vom Typ $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}_3]$ [39] ($\text{L} = \text{Me}_2\text{S}$, Et_2S , $(\text{CH}_2)_4=\text{S}$, Thioharnstoff) synthetisiert werden.

Auf ähnlichem Wege wurden auch Komplexe mit zwei- und mehrzähligen aliphatischen und aromatischen Thioethern erhalten, wie z. B. $[\text{Mo}(\text{CO})_3(3,6,9\text{-Trithiaundecan})]$ [33], $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3)_3\text{C-S-(CH}_2)_3\text{-S-C(CH}_3)_3]$ [41], $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-S-CH}_3)]$ [42], $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{-S-C}_{10}\text{H}_6\text{-S-CH}_3)]$ sowie Komplexe mit vom Ethandithiol abgeleiteten Thioethern z. B. $[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{L}]$, $[(\text{Mo}(\text{CO})_5)_2\text{L}]$ bzw. $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}]$ ($\text{L} = \text{RS-CH}_2\text{CH}_2\text{-SR}$) [43, 40] [$\text{R} = \text{p-XC}_6\text{H}_4$, ($\text{X} = \text{NO}_2$, Cl , H , Me , OMe und NMe_2) und CMe_3].

Mit makrozyklischen Thioethern wurden z. B. $[\text{Mo}(\text{CO})_5(1,3,5\text{-trithian})]$ [65] bzw. $[\text{Mo}(\text{CO})_3(1,4,8,11\text{-tetrathia-cyclotetradecan})]$ [66] synthetisiert.

Das Thiomorpholin-3-on, $\text{L} = (\text{S-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CO-CH}_2)$ wirkt aufgrund sterischer Hinderung nur als einzähliger Ligand unter Bildung von $[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{L}]$ [44].

Die zunächst nur unter rein koordinationschemischen Gesichtspunkten untersuchten Mo-S-Komplexe gewannen im letzten Jahrzehnt dadurch an zusätzlichem Interesse, daß in vielen redoxaktiven Metallenzymen Mo-S-Einheiten als Bauelemente erkannt wurden. Aufgrund zahlreicher

Befunde gilt heute als sicher, daß schwefelkoordinierte Molybdänzentren Bestandteile der aktiven Zentren von Molybdänenzymen wie Nitratreduktase, Xanthinoxidase, Xanthindehydrogenase, Aldehydoxidase, Sulfitoxidase und Nitrogenase darstellen [1d,46a,b]. Im Falle der Nitrogenasen wird allgemein angenommen, daß N_2 als Substratmolekül an die Mo-S- Zentren koordiniert und dann zu NH_3 reduziert wird. Ungeklärt ist bislang jedoch der genaue Aufbau der Mo-S-Einheiten, sowie die Oxidationsstufe der Mo-Atome in Nitrogenasen. Die Hemmung der N_2 -Fixierung durch CO und H_2 läßt auf eine niedrige Oxidationsstufe des Molybdäns in den aktiven Zentren der Nitrogenasen schließen [47a-c]. Trotz der oben beschriebenen relativ großen Zahl von Mo-S-Komplexen der verschiedensten Zusammensetzung und Struktur ist bis heute kein einziger definierter schwefelkoordinierter Molybdänkomplex bekannt, mit dem sich Teilschritte der N_2 -Reduktion in vitro nachvollziehen lassen. So konnte bislang weder vom Molybdän noch von irgendeinem anderen Übergangsmetall ein schwefelkoordinierter Komplex synthetisiert werden, der aus der Gasphase N_2 unter Bildung eines N_2 -Komplexes koordinieren kann.

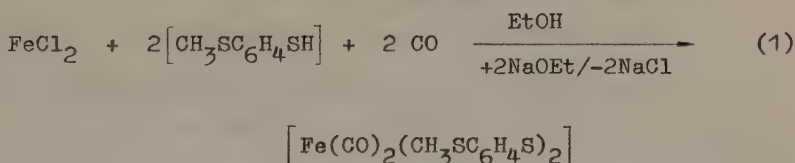
Als Ziel der vorliegenden Arbeit sollten - auf der Suche nach geeigneten Modellsubstanzen [48], an denen der Mechanismus der enzymatischen N_2 -Fixierung in vitro untersucht werden kann - Mo(O)- und Mo(II)-S-Carbonylkomplexe syntheti-

siert werden, um deren Reaktivität gegenüber Testmolekülen wie N_2 , CO , N_2H_4 und Phosphine untersuchen zu können. Dazu war es primär erforderlich, die Koordinationseigenschaften verschiedener Organoschwefelmoleküle zu untersuchen. Als S-Donor-Liganden wurden in der vorliegenden Arbeit sowohl mehrzählige Thiolato- und Thioetherthiolato-Liganden als auch reine Thioether-Liganden eingesetzt, wie z. B. o-Benzoldithiol $C_6H_4(SH)_2$, o-Methylthiobenzolthiol $CH_3SC_6H_4SH$, 2,3,8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan $dttd-H_2$, 1,1,1-Tris(methylthiomethyl)-ethan $CH_3C(CH_2SCH_3)_3$, 1,2-Di(phenylthio)-ethan pte , 3,4,9,10-Dibenzo-2,5,8,11-tetrathiadodecan $dtdd$ und der Thioether-Amin-Ligand 1,2-Di(o-aminophenylthio)-ethan $dapte$.

2. Allgemeiner Teil

2.1 Synthesen und Reaktionen von Mo(II)-Carbonyl-Komplexen mit Thioetherthiol-Liganden

Mit dem Thioetherthiol-Liganden o-Methylthiobenzolthiol $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$ konnte der cis-Dicarbonyl-Fe(II)-Komplex $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$ ^[49] nach Gl. 1 synthetisiert werden:



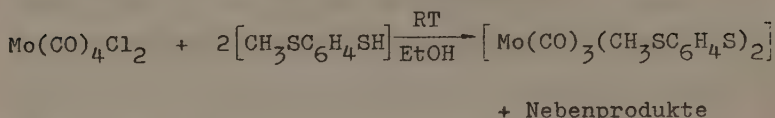
Das Fe-Zentrum erhält durch die Koordination der S-Liganden die Fähigkeit, CO aus der Gasphase reversibel zu koordinieren.

Als Mo(II)-Ausgangsverbindung wurde das $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ eingesetzt, das dimer über Chlor verbrückt vorliegt.

$\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ reagiert mit den Dithiocarbamaten $\text{R}_2\text{N-CS}_2^-$ ($\text{R} = \text{Et}$) zu den bereits erwähnten $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{NCS}_2)_2]$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{NCS}_2)_2]$ -Komplexen, die reversibel CO abspalten bzw. koordinieren können [32,34,35].

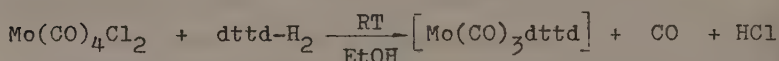
Das Koordinationsverhalten von Dithiocarbamaten ist scheinbar ähnlich dem des o-Methylthiobenzolthiols.

Doch bei der Reaktion von $\text{Mo(CO)}_4\text{Cl}_2$ mit dem o-Methylthiobenzolthiol $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$ gemäß Gl. 2



konnte $[\text{Mo(CO)}_3(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$ in Lösung zwar nachgewiesen, aber nicht kristallin isoliert werden^[50].

Ein stabilerer Mo(CO)_3 -Komplex entsteht erst bei der Umsetzung nach Gl. 3,



da sich hier der Chelateffekt des vierzähligen Thioetherthiol-Liganden dttd-H_2 komplexstabilisierend auswirkt.

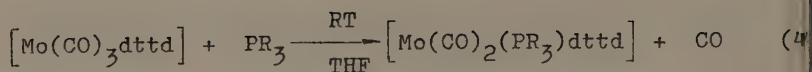
Die blaugrünen, feinen Kristalle konnten IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch charakterisiert werden. Massenspektrometrisch läßt sich weder im EI- noch im FD-Spektrum ein Molekülion bei $m/e=488$ (^{98}Mo) beobachten, sondern nur Fragmentionen, z. B. bei $m/e=430$ $[\text{Mo(CO)}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})]$ oder $m/e=402$ $[\text{Mo(CO)}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})]$.

Diese auch früher schon beobachtete Schwierigkeit, von Übergangsmetallkomplexen mit Thioetherthiolato-Liganden Massenspektren zu erhalten, ist einmal auf die Schwer- bzw. Unflüchtigkeit der meisten Verbindungen bzw. auf

die bei bestimmten Reaktionsbedingungen leicht erfolgende Spaltung der S-Alkyl-C- Bindung des Liganden zurückzuführen. Obwohl $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$ deutlich stabiler als $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$ ist, sind die CO-Liganden im $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$ noch so labil gebunden, daß in Lösung bei RT langsam CO-Abspaltung eintritt. Im IR-Spektrum beobachtet man dann das Verschwinden der ν_{CO} -Bande bei 2030 cm^{-1} bzw. eine Intensitätsabnahme der ν_{CO} -Bande bei 1950 cm^{-1} . Dabei ändert die Lösung ihre Farbe von blaugrün nach schwarzblau. Leitet man CO in die Lösung, findet keine Rückbildung von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$ statt. Wird die Lösung zum Sieden erhitzt, ist nach ca 30 min. keine ν_{CO} -Absorption zu beobachten. Aus der Lösung fällt dabei ein schwarzblauer Feststoff aus, der im IR-Spektrum nur noch eine äußerst schwache ν_{CO} -Absorption bei 1960 cm^{-1} aufweist. Die IR- und ^1H -NMR-Daten von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$ sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

2.1.1 CO-Substitutionsreaktionen an $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$ durch Phosphine

Setzt man $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$ mit einzähnigen Phosphinen wie PMe_3 oder PPh_3 nach Gl. 4 um,

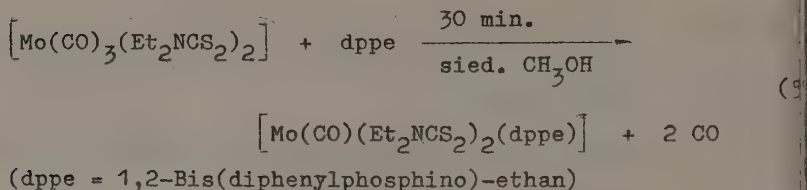


(R = Me, Ph)

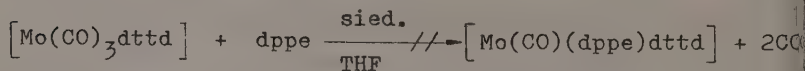
so läßt sich die erste Stufe der CO-Abspaltung abfangen und es entstehen die $\text{Mo}(\text{CO})_2$ -Phosphin-Komplexe^[50].

Ziel in diesem Zusammenhang war die Synthese eines $\text{Mo}(\text{II})$ -Schwefel-Monocarbonylkomplexes, dessen CO-Gruppe noch gezielt durch kleine Moleküle wie N_2 , N_2H_4 , etc. substituiert werden kann.

Vor kurzem ist die Synthese eines $\text{Mo}(\text{II})$ -Monocarbonylkomplexes mit Diethyldithiocarbamat und zweizähligen Phosphinen nach Gl. 5



beschrieben worden^[35]. Die Reaktion von $\text{Mo}(\text{II})$ -Thioethanethiolat-Komplexen mit dppe führt hingegen zu anderen Resultaten. Beim Rückflußkochen der Reaktionspartner nach Gl.



wird ein violettfarbenes Pulver erhalten, dessen $\checkmark_{\text{CO}}$ -Absorptionsbande

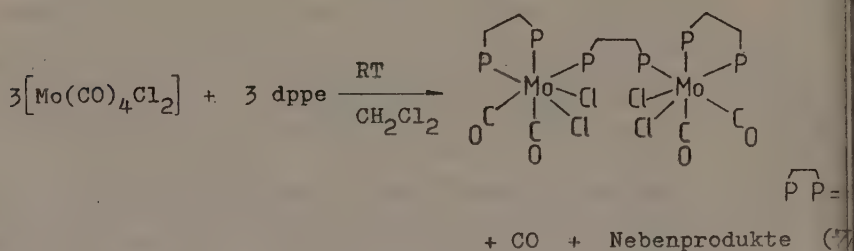
tion im KBr-IR-Spektrum bei 1900 cm^{-1} liegt. Ob es sich um den gesuchten Monocarbonylkomplex handelt, konnte nicht endgültig geklärt werden, da äußerst geringe Ausbeuten und die Schwerlöslichkeit des Produktes die vollständige Charakterisierung nicht zulassen.

Wird die Reaktionslösung nach Gl. 6 unter N_2 -Durchleitung bestrahlt, können nach dem Kühlen auf -20°C schwarzrote, carbonylfreie Mikrokristalle isoliert werden, die nur in CH_2Cl_2 , Aceton und Hydrazin etwas löslich und in allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich sind. Das Massenspektrum (EI wie FD) zeigt nicht das Signal des Molekülions, sondern das durch die Abspaltung einer CH_2CH_2 -Gruppe gebildete Fragment bei $m/e=775$. Diese Daten, sowie die Elementaranalyse sind mit der Bruttoformel $[\text{Mo}(\text{dppe})\text{dtttd}]$ zu vereinbaren. Bei der Variation der Reaktionsparameter (Reaktion bei RT und in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel) entstehen die gleichen unlöslichen, carbonylfreien Produkte.

Nachfolgend durchgeführte Substitutionsversuche mit N_2 bzw. CO bei RT in siedendem CH_2Cl_2 und 100 bar CO-Druck scheiterten ebenso an der extremen Stabilität des Komplexes wie die Versuche zur Koordination von Hydrazin in siedendem THF bzw. siedendem 95%igem N_2H_4 .

2.1.2 Versuche zur Synthese von $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{dppe})\text{dttdd}]$ aus $\text{Mo}(\text{dppe})$ -Komplexen

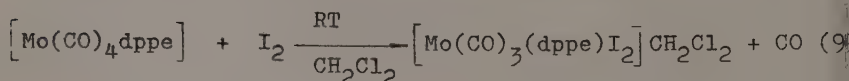
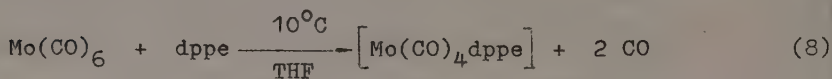
Bei der äquimolaren Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ mit dppe nach Gl. 7



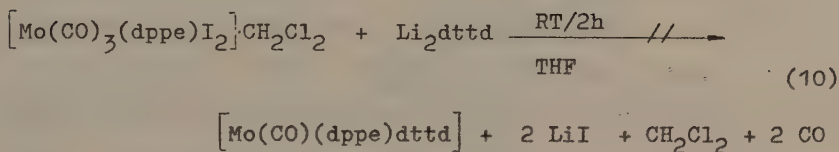
wird das bereits früher beschriebene $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{dppe})_{1,5}]_2$ erhalten ^[51,52]. Es ergibt mit dttdd^{2-} - Salzen stabile, CO-freie Komplexe, die kein CO mehr koordinieren.

Um zu dem gesuchten $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{dppe})\text{dttdd}]$ zu gelangen, wurde auch die Umsetzung von monomeren $\text{Mo}(\text{II})\text{dppe}$ - Komplexen mit dttdd^{2-} - Salzen untersucht.

Als $\text{Mo}(\text{II})$ -Ausgangsverbindung wurde das $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{I}_2]$ CH_2Cl_2 nach den Gl. 8 und 9 aus $\text{Mo}(\text{CO})_6$ hergestellt ^{53,54,60}

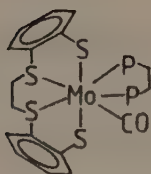
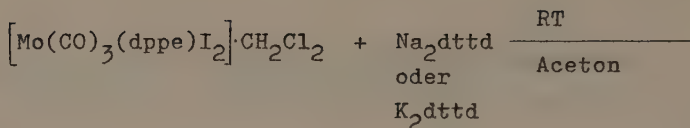


Setzt man $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{I}_2]\text{CH}_2\text{Cl}_2$ mit Li_2dttd in THF bei RT nach Gl. 10 um,

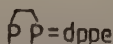


so läßt sich kein $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{dppe})\text{dttd}]$ isolieren.

Man erhält nach der Aufarbeitung der Reaktionslösung ein rotbraunes Pulver, dessen KBr-IR-Spektrum mit den ν_{CO} -Absorptionen bei 1930 und 1835 cm^{-1} auf einen $\text{Mo}(\text{CO})_2$ -Komplex hindeutet. Wegen der schlechten Löslichkeit in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln lassen sich keine ^1H -NMR-Spektren aufnehmen; auch im Massenspektrometer läßt sich die Substanz nicht ionisieren. Die IR-Daten und die Elementaranalyse lassen sich am ehesten mit einem Komplex der Bruttoformel $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{dppe})_2\text{dttd}]$ vereinbaren. Daß die Kationen der Ligandensalze bei solchen Reaktionen eine wichtige Rolle spielen, läßt sich bei der Umsetzung nach Gl. 11 erkennen. Mit Na_2dttd bzw. K_2dttd wird im Gegensatz zum Li_2dttd der gesuchte Monocarbonylkomplex $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{dppe})\text{dttd}]$ in orangeroten Kristallen synthetisiert.



+ Nebenprodukte



(11)

$[\text{Mo(CO)}(\text{dppe})\text{dttd}]$ ist gut löslich in CHCl_3 , CH_2Cl_2 , THF und schwer löslich in DMSO, DMF und Aceton. Das KBr-IR-Spektrum zeigt eine ν_{CO} -Absorption bei 1815 cm^{-1} , die in CH_2Cl_2 bei 1810 cm^{-1} liegt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 erscheinen die Signale der aromatischen Protonen des dttd^{2-} - und dppe - Liganden bei 7,2 bzw. 7,3 ppm, sowie die Signale der CH_2CH_2 -Brückenprotonen des dttd^{2-} und dppe - Liganden bei 2,8 bzw. 2,1 ppm. Das Massenspektrum (EI wie FD) zeigt das durch die Abspaltung von CO und einer CH_2CH_2 -Brücke des dttd^{2-} - oder dppe -Liganden gebildete Fragmention bei $m/e=776$.

Um die Reaktivität des $[\text{Mo(CO)}(\text{dppe})\text{dttd}]$ zu untersuchen wurde der Komplex mit N-Donorliganden wie N_2 und N_2H_4 umgesetzt. Angestrebt wurde dabei die Substitution der CO-Gruppe durch N_2 bzw. N_2H_4 unter Bildung der einkernigen oder zweikernigen N_2 - bzw. N_2H_4 - Komplexe, wie

z. B. $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dppe})\text{dttd}]$, $[\text{dttd}(\text{dppe})\text{Mo}-\text{N}_2-\text{Mo}(\text{dppe})\text{dttd}]$,
 $[\text{Mo}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{dppe})\text{dttd}]$ bzw. $[\text{dttd}(\text{dppe})\text{Mo}-\text{N}_2\text{H}_4-\text{Mo}(\text{dppe})\text{dttd}]$.
Doch weder die Reaktion mit N_2 unter gleichzeitiger Be-
strahlung bzw. Rückflußerhitzen in THF, noch die Umsetzun-
gen mit N_2H_4 bzw. 95%igem N_2H_4 bei 70°C führten zur
Substitution von CO bzw. Koordination von N_2 oder N_2H_4 .
Nach dem Abkondensieren der Lösungsmittel zeigten die
KBr-IR-Spektren den unveränderten Ausgangskomplex und
elementaranalytisch konnte in den erhaltenen Substanzen
kein Stickstoff nachgewiesen werden. Offensichtlich ist
die $\text{Mo}(\text{CO})$ -Bindung in $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{dppe})\text{dttd}]$, wenn es sich
einmal gebildet hat, so stabil, daß sie keinen weiteren
Reaktionen zugänglich ist.

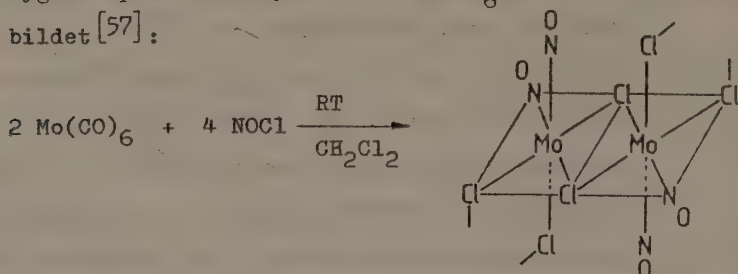
2.2 Reaktionen von $\text{Mo}(\text{II})$ -Nitrosylkomplexen mit $\text{dttd}-\text{H}_2$

2.2.1 Synthese von $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{dttd}]$

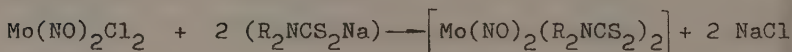
Molybdän-Nitrosylkomplexe haben in letzter Zeit großes
Interesse in der homogenen Katalyse, z. B. als Kataly-
sator bei der Olefin-Metathese gefunden; auch als Modell-
verbindungen für die Aufklärung des Mechanismus der
enzymatischen N_2 -Fixierung - NO ist ein Nitrogenase-
inhibitor - haben sie Bedeutung erlangt [55, 56a, b].

In diesem Zusammenhang sollte geprüft werden, ob sich
auch die den Mo -Carbonylthioetherthiolat-Komplexen ent-
sprechenden Mo -Nitrosylthioetherthiolat-Komplexe syntheti-

sieren lassen. Als Mo-Nitrosyl-Ausgangsverbindung wurde das $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2$ eingesetzt, das sich als dunkelgrünes hygroskopisches Polymer aus $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und NOCl nach Gl. 12 bildet [57]:

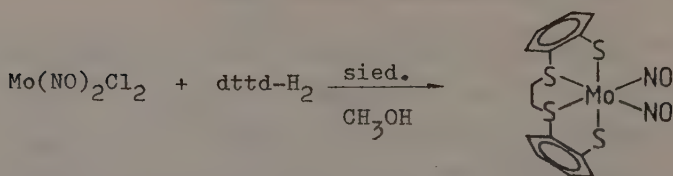


Auf die Synthese der Bis-Nitrosyl-Mo-Dithiocarbamat-Komplexe aus $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2$ nach Gl 13



sei kurz hingewiesen [58].

Wenn man $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2$ mit dttd-H_2 in CH_3OH nach Gl. 14



umsetzt, erhält man aus der braunen Reaktionslösung schwarzbraune Mikrokristalle, die im KBr-IR-Spektrum zwei ν_{NO} -Absorptionen bei 1760 und 1660 cm^{-1} aufweisen, die in THF bei 1770 und 1680 cm^{-1} erscheinen. Die Substanz ist löslich in THF, CHCl_3 , DMSO und DMF. Das ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 zeigt die Signale der aromatischen

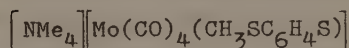
Protonen und der CH_2CH_2 -Brückenprotonen des dttd-Liganden bei 7,35 und 3,3 ppm. Im Massenspektrum erscheint der Molekülpeak bei $m/e=467$; die Ionen bei $m/e = 437 (\text{M}-\text{NO})^+$, $409 (\text{M}-\text{NO}, -\text{CH}_2\text{CH}_2)^+$ und $379 (\text{M}-2\text{NO}, -\text{CH}_2\text{CH}_2)^+$ lassen sich den durch Abspaltung von NO bzw. CH_2CH_2 entstehenden Fragmenten zuordnen. Diese Daten stehen im Einklang mit dem in Gl. 14 gegebenen Strukturvorschlag für das $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{dttd}$. Die Elementaranalyse jedoch weist nur einen relativ geringen Stickstoffgehalt auf. Deswegen ist anzunehmen, daß bei der Umsetzung nach Gl. 14 ein Gemisch aus $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{dttd}]$ und nitrosylfreien $[\text{Mo}(\text{dttd})]_x$ -Spezies entstanden ist.

2.3. Synthesen und Reaktionen von $\text{Mo}(\text{O})$ -Carbonyl-Komplexen mit o-Methylthiobenzolthiol

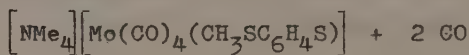
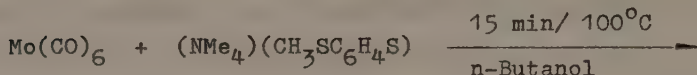
Die Labilität der $\text{Mo}-\text{CO}$ -Bindungen in den $\text{Mo}(\text{II})$ -Carbonyl-komplexen mit den S-Liganden o-Methylthiobenzolthiol und dttd- H_2 wie $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$ ließ sie als Ausgangsverbindungen für die Synthese von N_2 -Komplexen ungeeignet erscheinen, da bei eventueller CO -Substitution durch N_2 noch labilere Komplexe zu erwarten waren. Es wurde deshalb versucht, $\text{Mo}(\text{O})$ -Carbonyl-komplexe mit Thioetherthiolat-Liganden zu erhalten; die erwarteten Komplexionen sollten wegen ihrer negativen

Ladung eine größere Elektronendichte am Metallzentrum und dadurch stabilere Mo-CO - Bindungen besitzen.

2.3.1 Synthese und Reaktionsverhalten von



Die Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit dem NMe_4 -Salz des o-Methylthiobenzolthiol $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$ liefert auf einfache Weise nach Gl. 15



(15)

den $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Komplex als gelbe Kristallnadeln^[50].

$[\text{NMe}_4][\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ ist gut in THF und Aceton löslich und wird durch IR- und ^1H -NMR-Spektren sowie die Elementaranalyse charakterisiert (Tabelle 1).

Das IR-Spektrum zeigt das typische Bandenmuster eines $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Komplexes (Abb. 1).

In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen konnte kürzlich vom gruppenhomologen Chrom der ebenfalls gelbe Komplex $[\text{NMe}_4][\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ synthetisiert werden^[59]. $[\text{NMe}_4][\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ ist im festen Zustand relativ luftstabil. In Lösung erfolgt rasche Oxidation bzw. CO-Abspaltung unter Bildung schwarzer, schwerlöslicher,

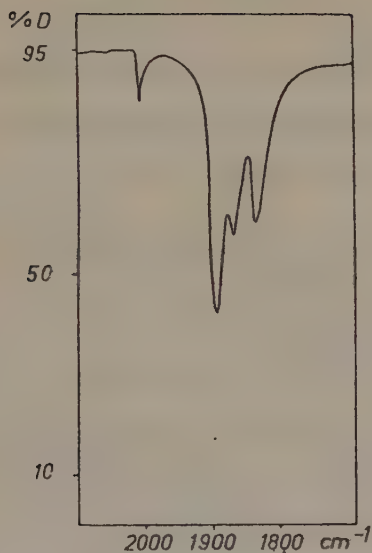


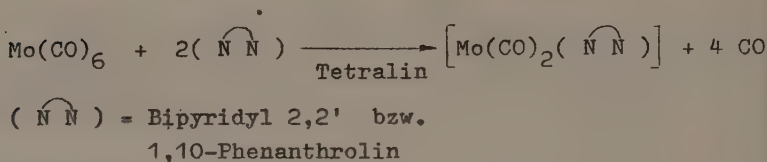
Abb. 1: ν_{CO} -Spektrum in THF von
 $[\text{NMe}_4][\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$

vermutlich mehrkerniger Produkte, die kein CO mehr koordinieren.

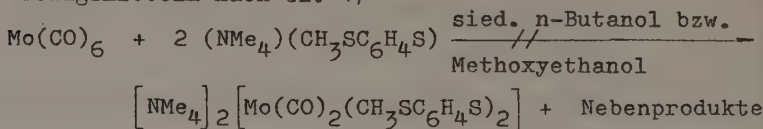
Versuche, durch Bestrahlung bei gleichzeitigem N_2 -Durchleiten in THF zu einem Mo-S- N_2 - Komplex zu gelangen, schlugen fehl. Elementaranalytisch konnte in den Reaktionsprodukten kein Stickstoff nachgewiesen werden.

2.3.2 Versuche zur Synthese von $[\text{NMe}_4]_2[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$

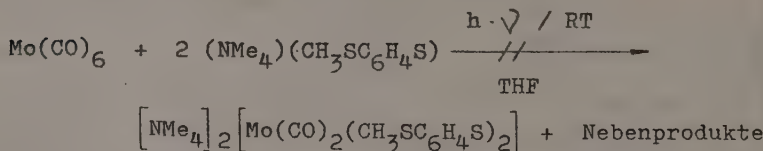
Behrens und Harder [60] konnten durch die Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit N-Donorliganden in hochsiedenden Lösungsmitteln nach Gl. 16



$\text{Mo}(\text{CO})_2$ -Komplexe herstellen. In diesem Zusammenhang sollte geprüft werden, ob von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ durch die Umsetzung mit Thioetherthiolat-Liganden der entsprechende $\text{Mo}(\text{CO})_2$ -Schwefel-Komplex gebildet wird. Doch weder die Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit $(\text{NMe}_4)(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$ in hochsiedenden Lösungsmitteln nach Gl. 17



noch photochemische Umsetzungen nach Gl. 18



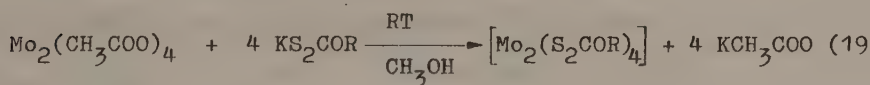
gestatten die Synthese des gesuchten $\text{Mo}(\text{CO})_2$ -Komplexes.

IR-spektroskopisch kann immer nur die Bildung von $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Spezies nachgewiesen werden.

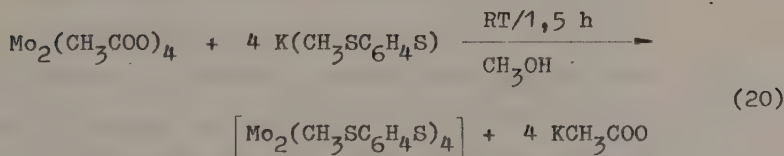
2.4. Synthesen und Reaktionen von $\text{Mo}(\text{II})$ -Verbindungen mit o-Methylthiobenzolthiol

Da sich ein $\text{Mo}(\text{CO})_2$ -Komplex mit o-Methylthiobenzolthiol aus $\text{Mo}(\text{O})$ -Ausgangsverbindungen nicht synthetisieren ließ, wurde versucht, einen derartigen Komplex auf dem Umweg über $\text{Mo}(\text{II})$ -Verbindungen und anschließende reduktive Carbonylierung zu erhalten.

Bekannt war die leichte Bildung der $\text{Mo}(\text{II})$ -Xanthate bei der Umsetzung von $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ mit dem KS_2COR nach Gl. 19 [38]



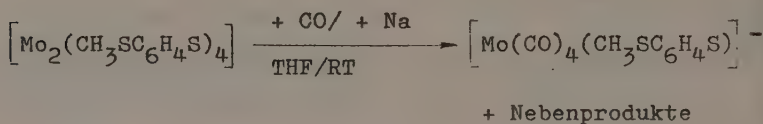
Wird $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ nun analog mit dem K-Salz des o-Methylthiobenzolthiols in CH_3OH nach Gl. 20



umgesetzt, so färbt sich die gelbe CH_3OH - Suspension des $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ sofort rotbraun und nach 1,5 h ist schwarzes, mikrokristallines $[\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_4]$ ausgefallen,

das sich aufgrund seiner Schwerlöslichkeit in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln nur durch Festkörper-IR-Spektren und Elementaranalysen charakterisieren läßt. $[\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_4]$ weist wahrscheinlich eine ähnliche Struktur wie $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ auf, wo die Mo-Zentren durch Mo-Mo - Mehrfachbindungen zusätzlich miteinander verknüpft sind [61, 62a-c].

Um die Reaktionsfähigkeit von $[\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_4]$ zu prüfen, wurde es mit kleinen Molekülen wie CO, N_2 und Hydrazin umgesetzt. Die direkte Reaktion von $[\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_4]$ mit z.B. CO führt zu keiner CO-Koordination. Erst unter reduzierenden Bedingungen mit Na-Staub in THF kann nach Gl. 21



IR-spektroskopisch die CO-Anlagerung unter Bildung des $\text{Mo}(\text{CO})_4^-$ Ions beobachtet werden. Wider erwarten läßt sich der Dicarbonylkomplex $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]^{2-}$ nicht nachweisen. Auch bei der reduktiven Carbonylierung von Mo(II)-Komplexen bildet sich also wieder ausschließlich das $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]^-$ - Komplexion.

Die anschließend durchgeführten Reaktionen von $[\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_4]$ mit N_2 in THF bei RT bzw. 60°C , sowie mit N_2H_4 in THF und reinem Hydrazin bei RT

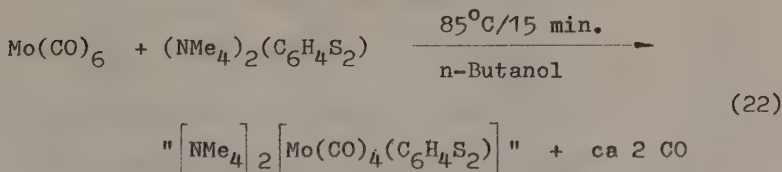
und 60°C zeigten IR-spektroskopisch keine Hinweise auf N₂- bzw. N₂H₄- Koordination. Auch elementaranalytisch konnte in den Reaktionsprodukten kein Stickstoff nachgewiesen werden.

2.5. Synthesen und Reaktionen von Mo(O)-Carbonylverbindungen und Mo(II)-Komplexen mit o-Benzoldithiol

2.5.1 Versuche zur Synthese von $[\text{NMe}_4]_2[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$

Die bequeme Synthese des $[\text{NMe}_4][\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ nach Gl. 15 gab den Anlaß zu analogen Reaktionen mit o-Benzoldithiolat $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2^{2-}$, um in Komplexen wie $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]^{2-}$ den Einfluß der größeren Ionenladung auf die Mo-CO - Bindung prüfen zu können.

Bei der Umsetzung nach Gl. 22



findet eine rasche CO-Abspaltung statt und gleichzeitig fallen orangefarbene Kristalle aus der Lösung aus [50]. Beim Abkühlen auf RT vervollständigt sich die Abscheidung, und die überstehende Lösung weist nur

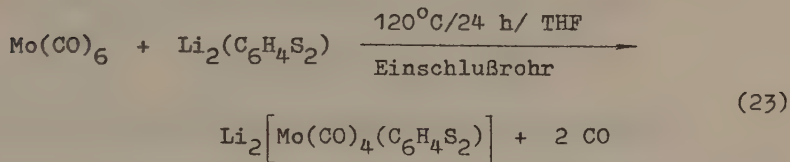
noch geringe Mengen von Mo(CO)_6 auf. Die Elementaranalyse und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ der Kristalle deuten auf $[\text{NMe}_4]_2[\text{Mo(CO)}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$ hin. Nicht zu vereinbaren mit einer Mo(CO)_4 -Spezies ist jedoch das IR-Spektrum. Im KBr-IR-Spektrum weisen die Kristalle fünf ν_{CO} -Banden bei 1980, 1870, 1810, 1780 und 1750 cm^{-1} auf; in DMSO beobachtet man ebenfalls fünf Banden, die jedoch eine andere relative Intensität aufweisen und bei 1985, 1880, 1860, 1820 und 1760 cm^{-1} auftreten (Abb. 2).

Nicht nur die Zahl der Banden, sondern auch die Intensität bzw. die Intensitätsveränderung beim Wechsel vom festen zum gelösten Zustand weisen darauf hin, daß in den isolierten Kristallen kein reiner Mo(CO)_4 -Komplex, sondern vielmehr ein Gemisch von Mo(CO)_4 - und Mo(CO)_3 -Komplexen vorliegt.

2.5.2. Synthese des $[\text{Mo(CO)}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]^{2-}$ - Komplexes als PPh_4 - und NEt_4 - Salz

In weiteren Versuchen sollte untersucht werden, ob die Variation der Reaktionsbedingungen nach Gl. 22 zu anderen Ergebnissen führt bzw. ob mit anderen Fällungskationen wie NEt_4 - oder PPh_4 - Salzen löslichere Komplexe zu erhalten sind.

In der Tat beobachtet man bei der Umsetzung der Reaktionspartner im Einschlußrohr nach Gl. 23



nach dem Ende der Reaktion ein Lösungsspektrum, das sich deutlich von dem der Kristalle aus der Reaktion 22 unterscheidet (Abb. 2); die Zahl der Banden bei 1995, 1860

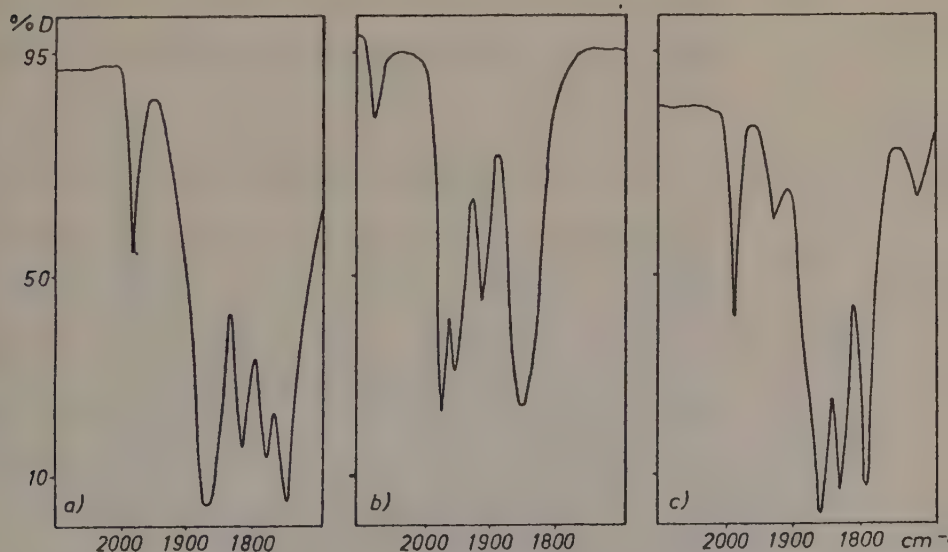


Abb. 2 ν_{CO} -Spektren von a) $[\text{NMe}_4]_2[\text{Mo(CO)}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$ nach Gl. 22 dargestellt in KBr und b) in DMSO und c) $\text{Li}_2[\text{Mo(CO)}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$ in THF

1830 sowie 1795 cm^{-1} und ihre Intensitäten lassen sich viel besser mit einer $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Spezies vereinbaren (Abb. 2). Überschichten der luftempfindlichen Reaktionslösung mit PPh_4Br in CH_3OH liefert rote Kristalle, die durch ihre Elementaranalyse sowie vier intensive ν_{CO} -Absorptionen bei 1975, 1845, 1810 und 1760 cm^{-1} im KBr-IR-Spektrum als $[\text{PPh}_4]_2[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$ identifiziert werden. Dieser Komplex ist jedoch so schwer löslich, daß keine ^1H -NMR-Spektren aufgenommen werden konnten.

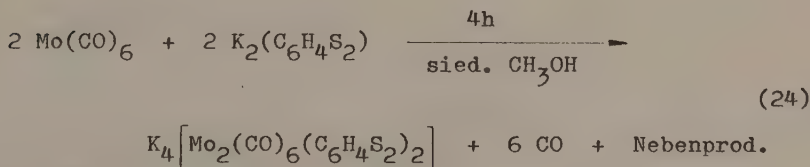
Besser lösliche Kristalle erhält man beim Überschichten der Einschlußbrohrlösung mit einer $\text{NEt}_4\text{Cl}/\text{CH}_3\text{OH}$ -Lösung. Die bei -20°C auskristallisierten luftempfindlichen gelben Kristalle werden nach dem Waschen mit CH_3OH und Trocknen im Hochvakuum elementaranalytisch als $[\text{NEt}_4]_2[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$ charakterisiert. Sie sind außer in DMSO noch in DMF und CH_3OH löslich. Ihr KBr-IR-Spektrum weist vier ν_{CO} -Absorptionen bei 1980, 1860, 1810 und 1765 cm^{-1} auf, die in CH_3OH nach 1995, 1880, 1835 und 1780 cm^{-1} verschoben sind. Im ^1H -NMR-Spektrum in CD_3OD beobachtet man die Protonen des Benzolringes als Multiplett bei 6,9 ppm und die Signale der Protonen der NEt_4 -Gruppen bei 3,1 bzw. 1,25 ppm.

Die Darstellung des reinen $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]^{2-}$ Komplexes, also die selektive Abspaltung von nur zwei CO-Gruppen im $\text{Mo}(\text{CO})_6$, wird erst mit der Durchführung

der Reaktion im geschlossenen System (Einschlußrohr) möglich, vermutlich deswegen, weil der CO-Partialdruck die weitere Entcarbonylierung zur $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Stufe verhindert.

2.5.3 Synthese von $[\text{NEt}_4]_4[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]$

Erfolgt die Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit o-Benzoldithiolat im offenen System, d. h. daß CO während der Reaktion entweichen kann, wird sofort der zweikernige $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Komplex nach Gl. 24



gebildet. Diese Reaktion ist ein zusätzlicher Beweis dafür, daß die nach Gl. 20 erhaltene Verbindung ein Gemisch aus $\text{Mo}(\text{CO})_4$ - und $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Komplexen darstellt. Das gebildete $\text{K}_4[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]$ ist in CH_3OH leicht löslich; bei Zusatz von NEt_4Cl fällt in kristalliner Form gelbbraunes $[\text{NEt}_4]_4[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]$ aus, das durch Umkristallisation aus CH_3OH analysenrein erhalten wird. Es ist in CH_3OH , DMSO und DMF gut, in H_2O mäßig löslich. Im KBr-IR-Spektrum weist der Komplex ein typisches $\text{M}(\text{CO})_3$ -Bandenmuster mit ν_{CO} -Absorptionen

bei 1875 und 1750 cm^{-1} sowie einer Schulter bei 1725 cm^{-1} auf, die in CH_3OH nach 1895, 1775 bzw. 1740 cm^{-1} verschoben sind. Aus den Intensitäten der Signale im ^1H -NMR-Spektrum ist wieder auf ein $\text{NEt}_4:\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2^{2-}$ - Verhältnis von 2:1 zu schließen. (Tabelle 1).

Um Edelgaskonfiguration für das $\text{Mo}(\text{O})$ -Zentrum zu gewährleisten, muß der Komplex zweikernig vorliegen, wahrscheinlich in der durch Abb. 3 angedeuteten Form:

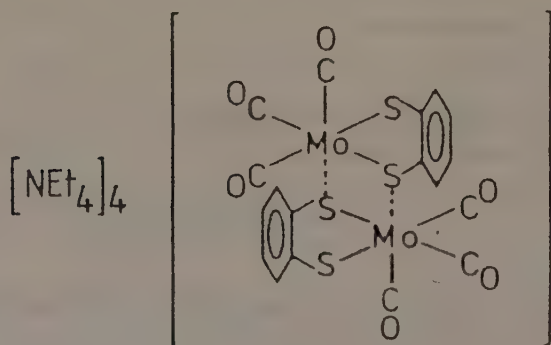


Abb. 3 Strukturvorschlag für $[\text{NEt}_4]_4[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]$

Ein Vergleich der in Abb. 4 gegenübergestellten IR-Spektren von " $[\text{NMe}_4]_2[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$ " aus Gl. 22, $[\text{NEt}_4]_2[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$ und $[\text{NEt}_4]_4[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]$ zeigt, daß sich das IR-Spektrum von " $[\text{NMe}_4]_2[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$ " am besten als Überlagerung der Spektren

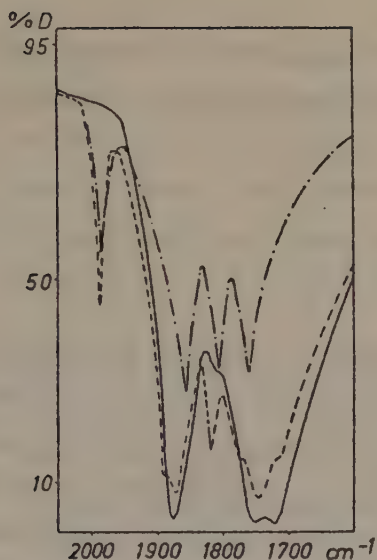


Abb. 4 ν_{CO} -Spektren von
 $[\text{NMe}_4]_2[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]^n$ (---)
 aus Gl. 22, $[\text{NEt}_4]_2[\text{Mo}(\text{CO})_4$
 $(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$ (-.-.-) und $[\text{NEt}_4]_4$
 $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]$ (—)

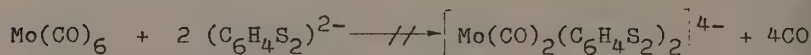
der beiden NEt_4 - Salze interpretieren läßt.

Während also mit o-Methylthiobenzolthiol $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$ in $\text{Mo}(\text{CO})_6$ nur zwei CO-Liganden substituiert werden können, führt die Reaktion mit o-Benzoldithiol $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SH})_2$ unter gleichen Bedingungen teilweise zur Substitution von drei CO-Gruppen. Die $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Stufe läßt sich mit o-Benzoldithiolat nur abfangen, wenn das abgespaltene CO - z. B. im Einschlußrohr - nicht aus dem System entweichen kann. Die Bildung von $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]^{4-}$ überrascht umso mehr, da die im Vergleich zu $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]^-$ deutlich niedrigeren ν_{CO} -Frequenzen in

$[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]^{2-}$ (vergl. Tab. 1) eigentlich die Substitution eines dritten CO-Liganden als schwieriger erwarten lassen.

2.5.4 Versuche zur Darstellung eines $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]^{4-}$ Komplexes

Mehr als drei CO-Liganden in $\text{Mo}(\text{CO})_6$ konnten mit den untersuchten Schwefelliganden nicht substituiert werden. Auch mit einem großen Überschuß an $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2^{2-}$ und drastischen Reaktionsbedingungen, z.B. Temperaturen bis zu 200°C , hat sich keine weitergehende CO-Substitution erzwingen lassen, um z.B. nach Gl. 25



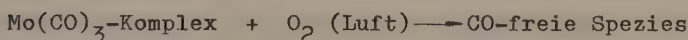
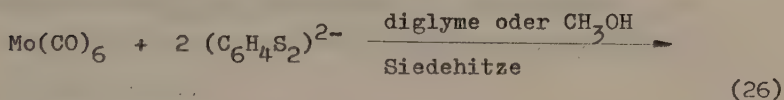
die Bildung eines $\text{Mo}(\text{CO})_2$ -Komplexes zu erreichen.

Die anschließend durchgeführte UV-Bestrahlung des $[\text{NET}_4]_4[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]$ in CH_3OH unter gleichzeitiger N_2 -Durchleitung bei 15°C ergab weder CO-Substitution, noch Hinweise auf N_2 -Koordination. Farbe und IR-Spektrum der Lösung veränderten sich nicht.

2.5.5 Oxidationsreaktionen von $\text{Mo}(\text{O})$ -dithiolat-Komplexen

Die totale Substitution von CO in $\text{Mo}(\text{CO})_6$ wird erzielt, wenn $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2^{2-}$ in diglyme (Diethylenglykol-

dimethylether) oder CH_3OH bis zur Bildung der Tri-carbonylstufe erhitzt und dann mit Luftsauerstoff oxidiert wird. Die Reaktionsfolge läßt sich durch Gl. 26 schematisch wiedergeben:

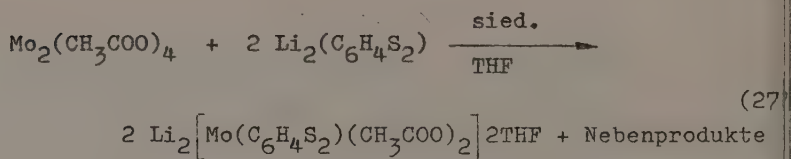


Bei Luftzutritt färben sich die $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]^{4-}$ - Lösungen über blaugrün nach schwarzblau und IR-spektroskopisch werden keine $\checkmark_{\text{CO}}$ -Banden mehr nachgewiesen. Beim Zusatz von NMe_4Cl oder NEt_4Cl fallen bereits bei RT bronzefarbene, CO-freie Kristalle aus der Lösung aus, die nur in DMSO und DMF mit blauer Farbe löslich sind. Im ^1H -NMR-Spektrum in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ zeigen die Protonen der $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2^{2-}$ - Liganden Resonanz bei 7,0 ppm, die Methylprotonen des NMe_4 - Salzes erscheinen bei 3,0 ppm und die Signale der Methylen- bzw. Methylprotonen des NEt_4 - Salzes liegen bei 3,05 bzw. 1,1 ppm. Die Elementaranalysen, wie auch eine intensive $\checkmark_{(\text{Mo}-\text{O})}$ -Schwingung in den KBr-IR-Spektren, deuten auf Oxo-Mo(IV)-Komplexe der Zusammensetzung $[\text{NMe}_4]_2[\text{MoO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]$ bzw. $[\text{NEt}_4]_2[\text{MoO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]$ hin.

Vergleichbare Ergebnisse wurden auch bei der Luft-oxidation der Dithiocarbamat-Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{R}_2\text{NCS}_2)_2]$ bzw. $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{NCS}_2)_2]$ ($\text{R} = \text{Me}$) erzielt. Der resultierende Dithiocarbamat-Oxo-Komplex $[\text{MoO}_2(\text{R}_2\text{NCS}_2)_2]$ weist im KBr-IR-Spektrum $\sqrt{(\text{Mo}-\text{O})}$ -Schwingungen bei 909 und 875 cm^{-1} auf [4].

2.5.6 Reaktion von $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ mit o-Benzoldithiol

Nachdem die Umsetzung von $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ mit o-Methylthiobenzolthiol nach Gl. 20 zu dem Mo-S-Komplex $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_4$ geführt hatte, wurde das Reaktionsverhalten von $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ auch gegenüber Thiolat-Liganden wie $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2^{2-}$ untersucht. Bei der Reaktion nach Gl. 27



findet selbst in siedendem THF nach 2 h keine vollständige Umsetzung der Reaktionspartner statt. Nach dem Kühlen der Reaktionslösung auf -20°C wird der Solvatkomplex $\text{Li}_2[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 2\text{THF}$ in Form schwarzer Mikrokrystalle erhalten. Er ist in THF und Aceton wenig, in CH_3OH gut löslich.

Das ^1H -NMR-Spektrum in CD_3OD zeigt neben den Protonen des $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2^{2-}$ - Liganden bei 6,5 ppm zusätzlich noch die Signale von THF und CH_3COO^- - Liganden.

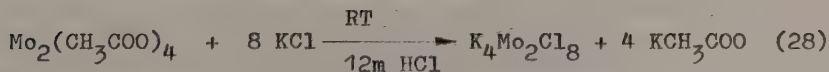
Auf die Reindarstellung des $\text{Li}_2[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ wurde verzichtet, da es nur als Ausgangskomplex für die Synthese von Molybdän-Carbonylschwefel-Komplexen dienen sollte.

Bei der reduktiven CO-Anlagerung mit Na-Staub in THF wird wie beim $[\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_4]$ ausschließlich die $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Stufe, jedoch kein $\text{Mo}(\text{CO})_2$ -Komplex gebildet. In Übereinstimmung mit $\text{Li}_2[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$ werden im IR-Spektrum in THF $\checkmark_{\text{CO}}$ -Absorptionen bei 1990, 1870, 1830 und 1800 cm^{-1} beobachtet.

2.5.7 Reaktion von $\text{K}_4\text{Mo}_2\text{Cl}_8$ mit o-Benzoldithiol

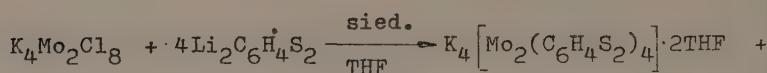
Um zu dem gesuchten $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]^{4-}$ - Komplex zu gelangen, wurde das Reaktionsverhalten weiterer $\text{Mo}(\text{II})$ -Ausgangsverbindungen gegenüber o-Benzoldithiol untersucht.

Bekannt war die leichte Darstellung des $\text{K}_4\text{Mo}_2\text{Cl}_8$ ^[63a,b] nach Gl. 28



$K_4Mo_2Cl_8$ wird nach dem Trocknen im Hochvakuum als weinrotes Pulver erhalten, das bis auf die schwache Löslichkeit in H_2O in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Setzt man $K_4Mo_2Cl_8$ mit $Li_2C_6H_4S_2$ in siedendem THF nach Gl. 29 um,



Nebenprodukte

so kann aus der weinroten Lösung nach 12 h Rückflußkochen und anschließendem Kühlen auf $-20^\circ C$ ein schwarzes Pulver isoliert werden, das in CH_3OH und DMSO gut löslich ist. Das 1H -NMR-Spektrum in CD_3OD zeigt die Signale des $C_6H_4S_2^{2-}$ - Liganden bei 6,7 ppm; zusätzlich sind noch die Protonen von THF zu beobachten. Zusammen mit der Elementaranalyse lassen sich diese Beobachtungen am ehesten mit der Bildung des Solvatkomplexes $K_4[Mo_2(C_6H_4S_2)_4] \cdot 2THF$ vereinbaren. Auf eine Reindarstellung wurde auch hier verzichtet, weil der Komplex sofort weiter zu Molybdän-Carbonylkomplexen umgesetzt wurde.

Die Umsetzung des $K_4[Mo_2(C_6H_4S_2)_4] \cdot 2THF$ mit Na-Staub und CO in THF führt bei RT zu keiner CO-Koordination; erst beim gleichzeitigen Erhitzen auf $60^\circ C$ treten

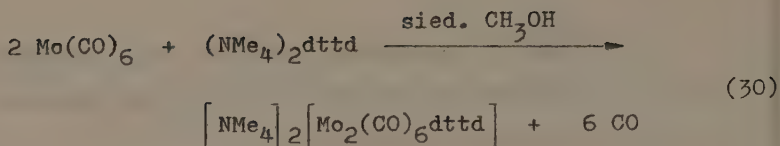
schwache ν_{CO} -Banden eines $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Komplexes auf. Die Bildung eines Mo-Dicarbonylkomplexes kann nicht nachgewiesen werden.

2.6. Synthesen und Reaktionen von $\text{Mo}(\text{O})$ -Carbonylverbindungen mit dttd-H_2

Aus $\text{Mo}(\text{CO})_6$ konnten mit zweizähligen Liganden wie o-Methylthiobenzolthiol bzw. o-Benzoldithiol $\text{Mo}(\text{CO})_4$ - und $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Komplexe, allerdings keine $\text{Mo}(\text{CO})_2$ -Verbindungen, synthetisiert werden. Um zu einem solchen Komplex zu gelangen, lag es nahe, den vierzähligen Chelatliganden 2,3,8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan, dttd-H_2 , einzusetzen.

Die Umsetzungen von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit dem neutralen dttd-H_2 in siedenden Lösungsmitteln wie THF, CH_3OH oder im Einschlußrohr in THF bei 60°C lieferten jedoch keine definierten $\text{Mo}(\text{O})$ -Carbonylkomplexe, da die Ausgangsverbindungen gar nicht oder nur partiell abreagierten. Erst durch den Einsatz von dttd^{2-} -Salzen wurde die CO-Substitution im $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ermöglicht.

Da $[\text{NMe}_4][\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ aus $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und $[\text{NMe}_4](\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$ in guten Ausbeuten nach Gl. 15 synthetisiert werden konnte, wurde $\text{Mo}(\text{CO})_6$ analog mit $(\text{NMe}_4)_2\text{dttd}$ nach Gl. 30 umgesetzt:



IR-spektroskopisch ließen sich bereits nach 15 min. Mo(CO)_4 - und Mo(CO)_3 -Spezies in der Reaktionslösung nachweisen; nach 4 h Rückflußerhitzen fielen olivfarbene Mikrokristalle aus, deren IR-Spektrum in KBr das Bandenmuster eines Mo(CO)_3 -Komplexes mit den $\sqrt{\text{CO}}$ -Absorptionen bei 1880 und 1760 (br.) cm^{-1} bzw. in DMSO bei 1910 mit Schulter bei 1900 und 1785 cm^{-1} zeigt. Das Salz ist in CH_3CN gering, besser löslich in DMF und DMSO. Im ^1H -NMR-Spektrum in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ liegen die Zentren der Aromaten- und NMe_4 -Signale bei 7,0 bzw. 3,05 ppm; aus dem Integrationsverhältnis ist zu folgern, daß sich die Signale der CH_2CH_2 -Brücke, sowie der NMe_4 -Protonen bei 3,05 ppm überlagern. Die Aufnahme eines Spektrums in d_7 -DMF lieferte die gleichen Ergebnisse. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt, daß der Ligand dttd^{2-} noch erhalten ist. Die spektroskopischen Daten und die Elementaranalyse lassen sich am ehesten mit einem Komplex der Formel $\left[\text{NMe}_4 \right]_2 \left[\text{Mo}_2(\text{CO})_6 \text{ dttd} \right]$ vereinbaren. Um für eine weitergehende Charakterisierung zu besser löslichen Komplexen zu gelangen, wurde Mo(CO)_6 auch mit K_2dttd in siedendem CH_3OH umgesetzt. Auch hier wurde wieder die Bildung eines Mo(CO)_3 -Komplexes mit den

gleichen ν_{CO} -Banden wie bei Reaktion 30 beobachtet. Versuche, das Kaliumsalz kristallin zu erhalten, schlugen fehl; mit NMe_4OH bzw. NMe_4Cl konnten wieder olivfarbene Pulver isoliert werden, die die gleichen analytischen Daten wie der nach Gl. 30 erhaltene Komplex aufweisen. Offen muß bislang bleiben, welche Struktur dieser Komplex aufweist. Wie aus Modellen hervorgeht, sind für den Strukturvorschlag (Abb. 5a) große sterische Spannungen des Chelatliganden zu erwarten, während bei (Abb. 5b) die Chelatringe praktisch spannungsfrei wären, wenn der Komplex eine Mo-Mo-Bindung enthielte.

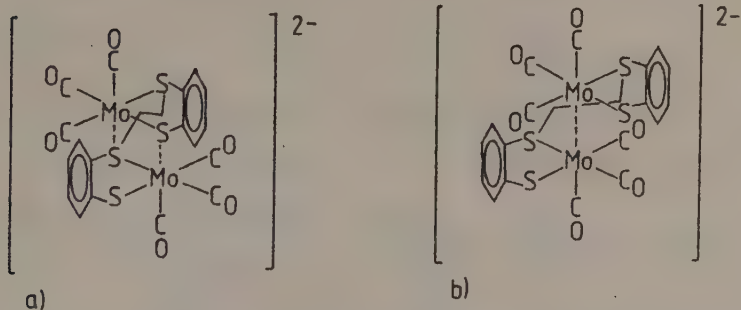


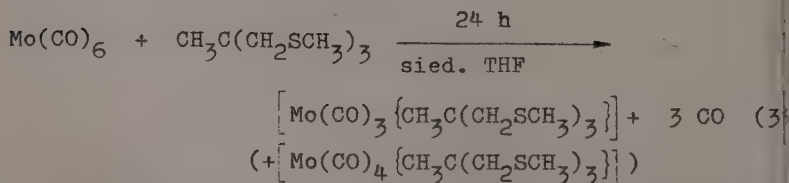
Abb. 5 Strukturvorschläge für $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6\text{dttd}]^{2-}$

2.7. Synthesen und Reaktionen von Mo(O)-Carbonylverbindungen mit Thioetherliganden

Mo(O)-Carbonylthioetherkomplexe lassen sich nach der Art des Liganden, wie z.B. einfache Thioether, Polythioether sowie makrocyclische Thioether, einteilen. Formal entsprechen die Thioether SR_2 und RSC_2H_4SR ($R = Me, Et, Ph$) den Phosphinen PR_3 bzw. $R_2PC_2H_4PR_2$, werden aber meist weniger fest gebunden^[67]; so läßt sich der S-Ligand im $[Mo(CO)_4(CH_3SC_2H_4SCH_3)]$ unter milden Bedingungen durch P- und N- Donorliganden austauschen. Bereits in der Einleitung wurde auf verschiedene Mo(O)-Thioetherkomplexe und ihre potentielle Bedeutung als Modells-substanzen in der bioanorganischen Chemie hingewiesen. In diesem Zusammenhang sollte das Koordinationsverhalten von $Mo(CO)_6$ gegenüber mehrzähligen Alkyl- als auch Arylthioethern untersucht werden.

2.7.1 Synthese von $[Mo(CO)_3\{CH_3C(CH_2SCH_3)_3\}]$ und $[Mo(CO)_4\{CH_3C(CH_2SCH_3)_3\}]$

Als mehrzähliger Thioether wurde das 1,1,1-Tris(methylthiomethyl)ethan, $CH_3C(CH_2SCH_3)_3$ mit $Mo(CO)_6$ in siedendem THF nach Gl. 31 umgesetzt:



Dabei fällt bei anschließenden Kühlen der Reaktionslösung auf -20°C der $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Komplex in hellgelben Mikrokristallen aus, die in THF und Aceton gut löslich sind. $[\text{Mo}(\text{CO})_3\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3\}]$ wird IR-spektroskopisch durch eine intensive ν_{CO} -Bande bei 1920 cm^{-1} und eine breite Bande mit zwei Minima bei 1800 und 1780 cm^{-1} in KBr charakterisiert; in CH_2Cl_2 erscheinen die ν_{CO} -Absorptionen bei 1930 und 1815 cm^{-1} . Das Massenspektrum (EI wie FD) weist den Molpeak bei $m/e = 392$ auf; das EI-Spektrum zeigt zusätzlich zum Molekulation die durch die CO-Abspaltung gebildeten Fragmentionen bei $m/e = 364 (\text{M}-\text{CO})^+$, $336 (\text{M}-2\text{CO})^+$ und $308 (\text{M}-3\text{CO})^+$. In dem sehr übersichtlichen ^1H -NMR-Spektrum in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ werden die Methylgruppe als Singulett bei $1,2\text{ ppm}$ und die SCH_3 - und die SCH_2 -Protonen als Singuletts bei $2,6$ bzw. $2,75\text{ ppm}$ beobachtet (Tabelle 1). Diese Daten sowie die Elementaranalyse legen folgenden Strukturvorschlag nahe:

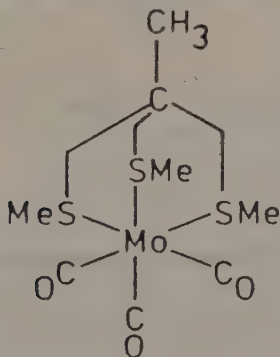
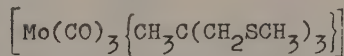


Abb. 6 Strukturvorschlag
für



Bei der Aufarbeitung der Mutterlauge wurde $[\text{Mo}(\text{CO})_4 \{ \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3 \}]$ als weiterer Komplex in Form gelber Kristallnadeln erhalten. Sie weisen im IR-Spektrum das Bandenmuster eines $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Komplexes auf; in KBr wie in CHCl_3 beobachtet man jeweils vier ν_{CO} -Banden bei 2020, 1925, 1880 und 1850 cm^{-1} bzw. bei 2020, 1915, 1890 und 1860 cm^{-1} . Die Bandenlage entspricht den Absorptionen, die für andere $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Komplexe, wie z. B. $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3)]$ mit ν_{CO} -Banden bei 2030, 1919, 1905 und 1868 cm^{-1} , beobachtet werden [33].

Das EI-Massenspektrum weist bei $m/e=420$ (^{98}Mo) das Molekülion sowie durch vier CO-Abspaltungen entstehende Fragmente bei $m/e = 392, 364, 336$ und 308 auf. Dies legt bereits nahe, daß der Trithioether in diesem Komplex nur als zweizähniger Ligand fungiert (Abb. 7).

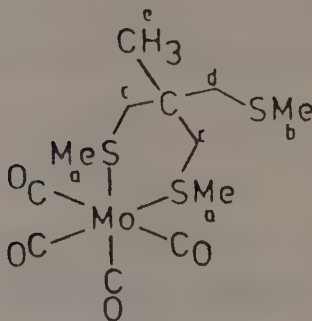


Abb. 7 Strukturvorschlag für $[\text{Mo}(\text{CO})_4 \{ \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3 \}]$

Dieser Vorschlag wird durch das ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 gestützt.. Die Methylgruppe e erscheint weiterhin als Singulett bei 1,2 ppm; für die unterschiedlichen Methylgruppen a und b beobachtet man jedoch zwei Singulets bei 2,45 und 2,6 ppm im Verhältnis von 2:1

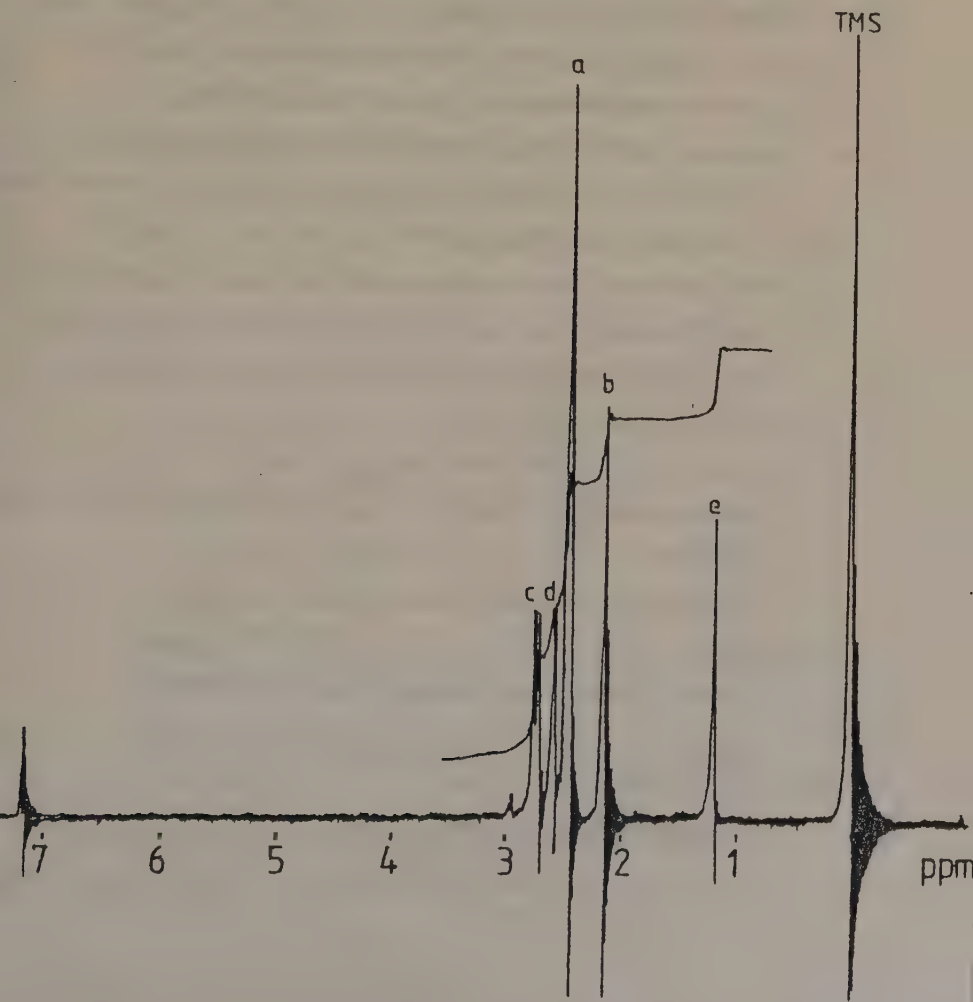


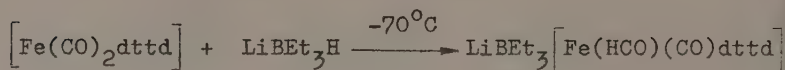
Abb. 8 ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3\}]$ in CDCl_3

2.7.1.1 Reaktionen von $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3\}]$

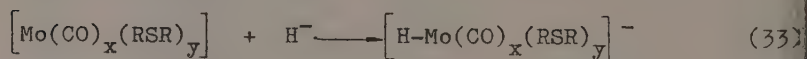
Bestrahlt man $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3\}]$ in THF unter N_2 -Durchleitung, wird zunächst $[\text{Mo}(\text{CO})_3\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3\}]$ gebildet. Die weitere Bestrahlung führt nicht zur Substitution von CO durch N_2 , sondern zur Zersetzung des Liganden und der Bildung nicht näher charakterisierter braunschwarzer Zersetzungsprodukte.

Auch die unabhängig davon durchgeführte Bestrahlung des $[\text{Mo}(\text{CO})_3\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3\}]$ unter gleichen Bedingungen, führt zu demselben Ergebnis.

In weiteren Experimenten wurde das Reduktionsverhalten von $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3\}]$ gegenüber LiEt_3H untersucht. Hierbei interessierte, ob Formyl-Komplexe wie nach Gl. 32



oder Hydrid-Komplexe nach Gl. 33



(RSR = Alkyl- bzw. Arylthioether)

gebildet werden^[69,70]. Hydrid- bzw. Formyl-Komplexe sind unter anderem Zwischenstufen in der Katalyse bzw.

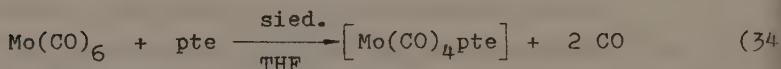
beim Fischer-Tropsch-Verfahren.

Setzt man $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3\}]$ mit LiEt_3H in siedendem THF um, so findet ein sofortiger Farbwechsel der Reaktionslösung von gelb nach gelbbrot statt, und nach 1 h ist die Lösung weinrot gefärbt. Fügt man NMe_4Cl bzw. NEt_4Cl in CH_3OH als Fällungsreagenz zu, erfolgt unter Gasentwicklung die Ausfällung eines roten, flockigen Niederschlages, der nach dem Waschen mit CH_3OH und Trocknen im Hochvakuum als weinrotes, nur in DMSO lösliches Pulver anfällt.

Sein IR-Spektrum in KBr zeigt zwei intensive ν_{CO} -Absorptionen bei 1870 und 1770 cm^{-1} , die in DMSO bei 1865 und 1765 cm^{-1} liegen. Das ^1H -NMR-Spektrum in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ läßt auf die Abspaltung des Thioethers schließen, da neben dem Singulett der NMe_4 -Gruppe bei 3,1 ppm keine weiteren Signale beobachtet werden. Die Elementaranalyse liefert keine eindeutigen Anhaltspunkte für die Zusammensetzung des Komplexes; die Bildung eines Hydridkomplexes mit folgender Formel $[\text{NMe}_4]_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_6\text{H}_2]$ ist jedoch nicht auszuschließen. Verbrückte Hydridkomplexe sind in der Chemie des Molybdäns nur vereinzelt beschrieben; erst kürzlich konnten $^1\text{H}-[\text{Mo}(\text{CO})_5]_2^-$ bzw. mit dem gruppenhomologen Wolfram $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2[\text{H}_2\text{W}_2(\text{CO})_8]$ röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden [72a, b].

2.7.2 Synthese von $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{pte}]$

Um zu überprüfen, ob Mo-Carbonylkomplexe mit zwei-
zähligen aromatischen Thioethern auch durch einfaches
Rückflußerhitzen in THF analysenrein darzustellen sind,
wurde $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit 1,2-Di(phenylthio)-ethan, pte in
siedendem THF nach Gl. 34



umgesetzt. Die klare, gelbe Lösung wurde so lange er-
hitzt, bis IR-spektroskopisch kein $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mehr nach-
zuweisen war. Die beim Überschichten der Reaktions-
lösung mit Hexan nach 24 h ausgefallenen Kristalle
wurden mit Hexan gewaschen und 8 h im Hochvakuum ge-
trocknet. Das IR-Spektrum in $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ zeigt $\checkmark$ CO -Absorp-
tionen bei 2020, 1900 und 1860 cm^{-1} mit einer Schulter
bei 1905 cm^{-1} , die in KBr nach 2020, 1930, 1890 und
 1830 cm^{-1} verschoben sind. Das ^1H -NMR-Spektrum in
 $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ zeigt die Resonanzsignale der Aromaten und
der CH_2CH_2 -Brücke im korrekten Integrationsverhältnis
bei 7,4 und 3,3 ppm. Im EI-Massenspektrum erscheint
das Molekülion bei $m/e = 456$ (^{98}Mo) und die durch Ab-
spaltung von CO-Gruppen entstehenden Fragmentionen
bei $m/e = 428$ ($\text{M}-1\text{CO}$) $^+$, 400 ($\text{M}-2\text{CO}$) $^+$ und 344 ($\text{M}-4\text{CO}$) $^+$.
Nach dieser Methode, also durch einfaches Rückflußkoche-
n der Reaktionspartner in THF, gelingt die Reindarstellung

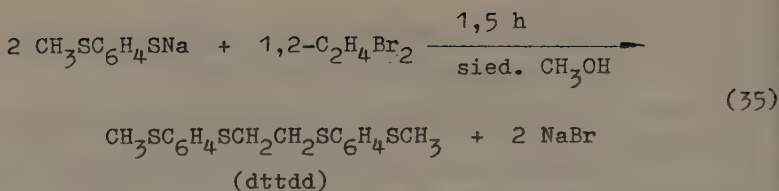
des Mo(CO)_4 -Komplexes noch einfacher als nach den früher beschriebenen Methoden [43].

Die leichte Darstellungsmöglichkeit der bislang beschriebenen Mo-Carbonylthioetherkomplexe beweist die große Tendenz von Mo(O) -Zentren neutrale S-Donorliganden zu koordinieren. Die daraufhin durchgeführten Versuche, durch den Einsatz der doppelten äquivalenten Menge pte zu einem $[\text{Mo(CO)}_2(\text{pte})_2]$ - Komplex zu gelangen, scheiterten jedoch ebenso wie die Versuche zur Darstellung von Dicarbonylkomplexen mit den Thioether-Thiolat- bzw. Thiolat-Liganden.

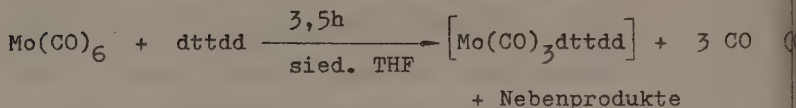
2.7.3. Synthese und Reaktionen von $[\text{Mo(CO)}_3\text{dttd}]$

Es lag deswegen nahe, auch vierzählige Thioether in die Versuche zur Synthese von Mo(CO)_2 -Thioether-Komplexen mit einzubeziehen, insbesondere nachdem die Umsetzungen von Mo(CO)_6 mit zwei- und dreizähligen aromatischen und aliphatischen Thioethern zu stabilen Mo(O) -Carbonyl-Thioetherkomplexen geführt hatten.

Als Thioether-Ausgangsverbindung wurde zunächst der offenkettige, potentiell vierzählige Thioether 3,4,9,10-Dibenzo-2,5,8,11-tetrathiadodecan, dttd durch die Umsetzung nach Gl. 35 in Form weißer Kristalle synthetisiert:

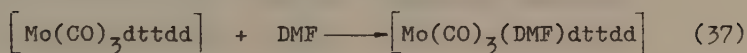


Bei der anschließend durchgeführten Umsetzung nach Gl. 36



fallen bereits aus der heißen THF-Lösung hellgelbe Mikrokristalle aus, die nach dem Waschen mit THF 6 h im Hochvakuum getrocknet werden. Ihr IR-Spektrum in KBr zeigt das typische Bandenmuster eines Mo(CO)_3 -Komplexes mit den ν_{CO} -Absorptionen bei 1920 und 1795 mit Schulter bei 1820 cm^{-1} und deutet zusammen mit der Elementaranalyse auf den $[\text{Mo(CO)}_3\text{dtddd}]$ -Komplex hin (Abb. 10). $[\text{Mo(CO)}_3\text{dtddd}]$ ist nur in DMSO und DMF löslich, zeigt darin aber ein von Festkörperspektrum gänzlich verschiedenes ν_{CO} -Spektrum. In DMF beobachtet man vier ν_{CO} -Banden bei 1935, 1905, 1825 und 1755 cm^{-1} . Nach dem Abziehen des DMF zur Trockne erscheint wieder das ursprüngliche KBr-IR-Spektrum. Dies weist auf eine partielle Solvolyse von Mo-S-Bindungen in DMF unter

Bildung eines DMF-Komplexes nach Gl. 37 hin,



wobei der Thioether nur noch als zweizähniger Ligand fungiert. Das beobachtete IR-Spektrum (Abb. 9) ist dann als Überlagerung der ν_{CO} -Spektren von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{DMF})\text{dttd}]$ (1905/1755) und $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$ (1935/1825) zu deuten.

Das Lösungsspektrum in DMSO zeigt demgegenüber nur zwei intensive ν_{CO} -Banden bei 1895 und 1745 cm^{-1} .

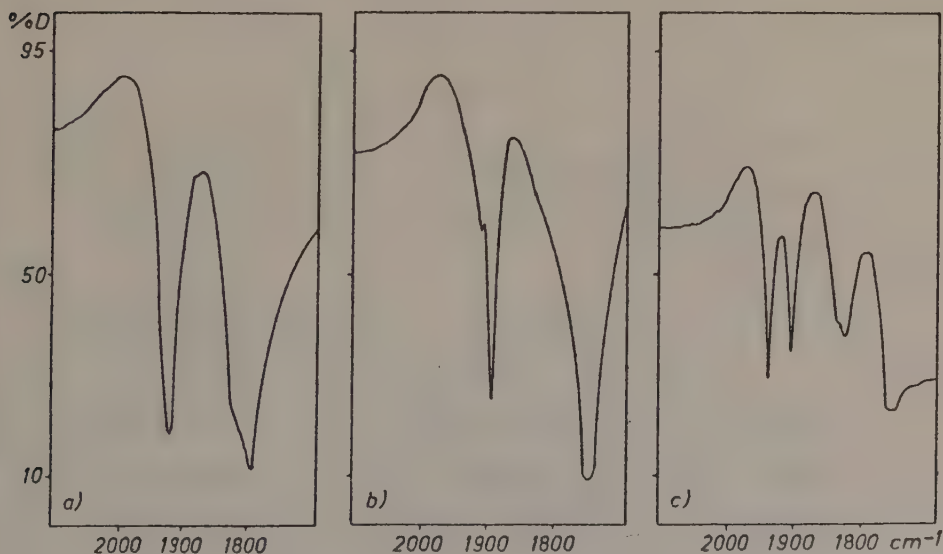
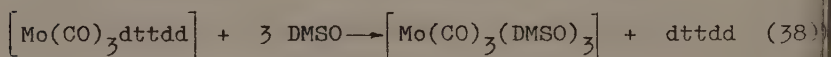


Abb. 9 ν_{CO} -Spektren von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$ in a) KBr, b) in DMSO und c) in DMF

Im ^1H -NMR-Spektrum in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ beobachtet man das Spektrum des freien Liganden; die Protonen der Aromaten zeigen Resonanz bei 7,2 ppm während die Signale der C_2H_4 -Brücke und der SCH_3 -Protonen bei 3,1 und 2,45 ppm liegen. Dies weist darauf hin, daß in DMSO die Solvolyse nach Gl. 38



praktisch vollständig abläuft, wobei das bereits von Hieber et.al. beschriebene labile $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{DMSO})_3]$ entsteht^[73]. Auch hier läßt sich jedoch durch Abdestillieren des DMSO der ursprüngliche $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$ -Komplex zurück erhalten, so daß im Massenspektrum (FD) das Molekülion bei $m/e = 521$ (^{98}Mo) zu beobachten ist. Die spektroskopischen Daten legen somit für $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$ im festen Zustand die Struktur nach Abb. 10 nahe,

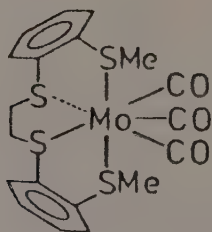


Abb. 10 Strukturvorschlag
für
 $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$

wobei eine Oszillation der beiden brückenständigen Thioetherfunktionen um eine Koordinationsstelle am

Mo-Zentrum nicht auszuschließen ist, wie sie ähnlich schon bei Mo(CO)_5 -Thioether-Komplexen beobachtet worden ist [74].

$[\text{Mo(CO)}_3\text{dtdd}]$ ist trotz den Reaktionen mit den stark solvatisierenden Lösungsmitteln DMSO und DMF relativ stabil, da erst beim längeren Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln wie Dekalin CO-Abspaltung unter Schwarzfärbung der Lösung und Zersetzung des Liganden eintritt.

2.8 Synthesen und Reaktionen von Mo(O)- und Mo(II)- Carbonylverbindungen mit dapte

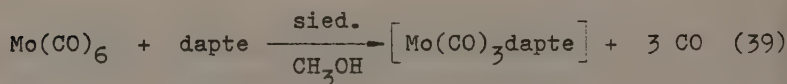
2.8.1 Synthese von $[\text{Mo(CO)}_3\text{dapte}]$

Die bequemen Synthesen der stabilen Mo(O)-Thioether- Komplexe gaben den Anlaß zu Reaktionen von Mo-Carbo- nylverbindungen mit Liganden, die sowohl S- als auch N- Donorfunktionen aufweisen. Ein derartiger, potentiell vierzähniger Ligand ist 1,2-Di(o-aminophenylthio)-ethan dapte, die Vorstufe der dttd-H_2 - Synthese.

Setzt man Mo(CO)_6 mit dapte bei 60°C in THF in einem Einschlußrohr um, findet auch nach 12 h keine Veränderung der Reaktionspartner statt. Die CO-Abspaltung aus Mo(CO)_6 durch dapte erfolgte dagegen beim Rückflußerhitzen der Reaktionspartner in THF, wenn das entstehende CO ungehindert das Reaktionsgefäß ver-

lassen konnte. IR-spektroskopisch ließen sich in der gelben Reaktionslösung eine Vielzahl von ν_{CO} -Absorptionen nachweisen, die sich einer Mischung von Mo(CO)_5^- , Mo(CO)_4^- und Mo(CO)_3^- Spezies zuordnen lassen. Die Isolierung der einzelnen Produkte konnte weder durch Umkristallisationen, noch durch säulenchromatographische Trennungen erzielt werden.

Dagegen konnten durch die Umsetzung von Mo(CO)_6 und dapte in siedendem CH_3OH nach Gl. 39



bereits aus der gelben, heißen Reaktionslösung feine hellgelbe Kristalle isoliert werden, die nach dem Waschen mit CH_3OH und Trocknen im Hochvakuum analytisch rein waren. Sie lösen sich gut in THF, Aceton, DMF, DMSO und CH_3CN . Ihr KBr-IR-Spektrum weist zwei ν_{CO} -Banden bei 1920 und 1800 mit einer Schulter bei 1785 cm^{-1} in dem für Mo(CO)_3 -Komplexe typischen Intensitätsmuster auf; in THF erscheinen sie als scharfe Bande bei 1930 sowie als relativ scharfe Doppelbande bei $1820/1810 \text{ cm}^{-1}$.

Im ^1H -NMR-Spektrum in d_8 -THF beobachtet man die C_2H_4^- , NH_2^- sowie die C_6H_4 -Protonen des dapte-Liganden als Multiplett bei 2,75, als breites Signal bei 5,05 sowie als Multiplett bei 7,2 ppm. Im freien Liganden

treten diese Resonanzen in THF als Singulett bei 2,85, breites Signal bei 4,95 sowie Multipllett bei 6,85 ppm auf. Insbesondere das Multipllett der C_2H_4 -Brücke bei 2,75 ppm beweist, daß dapte in THF an das Mo-Zentrum koordiniert bleibt.

In Übereinstimmung damit beobachtet man im FD-Massenspektrum einer THF-Lösung von $[Mo(CO)_3dapte]$ das Molekölion bei $m/e = 458$ (^{98}Mo).

Die spektroskopischen Daten legen die in Abb. 11 angedeutete Struktur nahe,

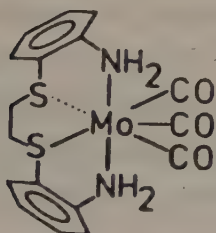
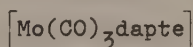


Abb. 11 Strukturvorschlag

für



lassen aber nicht entscheiden, ob beide NH_2 -Gruppen und eine Thioetherschwefel- oder beide Thioetherfunktionen und eine NH_2 -Gruppe koordiniert werden.

Aus der Literatur sind sowohl Übergangsmetallkomplexe bekannt, in denen dapte über alle S- und N-Donoratome an das Metallzentrum koordiniert ist wie auch Komplexe, in denen es nur die Thioetherfunktionen für die Koordination benutzt [75].

In den stärker solvatisierenden Lösungsmitteln variieren die Zahl und Lage der ν_{CO} -Banden stark, woraus ähnlich wie bei $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$ auf partielle Solvolyse geschlossen werden kann. In DMSO beobachtet man ebenfalls zwei ν_{CO} -Banden, aber bei 1895 und 1750 cm^{-1} , in DMF hingegen fünf ν_{CO} -Absorptionen bei 1920, 1900, 1805, 1790 und 1760 cm^{-1} . Die Lage der ν_{CO} -Banden in DMSO deutet wie bei $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$ in DMSO auf die Bildung von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{DMSO})_3]$ hin. Dagegen lassen sich die ν_{CO} -Banden in DMF durch die partielle Bildung von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{DMF})\text{dapte}]$ mit ν_{CO} -Absorptionen bei 1900 und 1760 cm^{-1} deuten, die zusammen mit den ν_{CO} -Banden bei 1920 und 1805 cm^{-1} sowie der Schulter bei 1790 cm^{-1} des nicht solvolysierten $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dapte}]$ das beobachtete Spektrum ergeben (vergl. Tab. 1). Im ersten Fall fungiert dapte als zweizähniger, im zweiten Fall als dreizähniger Ligand.

In CH_3CN beobachtet man ein typisches $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Spektrum mit ν_{CO} -Banden bei 1920 und 1795 cm^{-1} , woraus man schließen könnte, daß $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dapte}]$ in CH_3CN nicht solvolysiert wird. $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ weist jedoch in Nujol ν_{CO} -Banden bei 1915 und 1783 cm^{-1} auf [39]; außerdem stimmt das ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dapte}]$ in CD_3CN exakt mit dem des freien Liganden überein; die C_2H_4 -Protonen erscheinen als scharfes Singulett (Tabelle 1). Folglich muß man auch in Acetonitril die

vollständige Solvolyse der Ligand-Mo - Bindungen annehmen.

2.8.2 Reaktion von $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ mit dapte

Da auch die Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit dapte nur zu einem $\text{Mo}(\text{CO})_3$ - und nicht zu einem $\text{Mo}(\text{CO})_2$ -Komplex geführt hatte, sollte nun das Reaktionsverhalten von Mo(II)-Verbindungen gegenüber dapte getestet werden. Setzt man $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ mit dapte bei RT in CH_3OH um, so kann nach 12 h ein olivfarbenes Pulver isoliert werden, das nur in DMF und DMSO etwas löslich ist. Im KBr-IR-Spektrum zeigt es eine ν_{CO} -Absorption bei 1760 mit Schulter bei 1710 cm^{-1} , während in DMSO und DMF keine ν_{CO} -Absorptionen zu beobachten sind. Die Elementaranalyse deutet auf den Dicarboxylkomplex $[\text{Mo}_2(\text{CO})_2\text{Cl}_3(\text{dapte})_2]$ hin, doch wegen der schlechten Löslichkeit wurde die Verbindung nicht weiter untersucht.

2.9 Tabelle 1 $^1\text{H-NMR}$ - und ν_{CO} - Daten dargestellter Mo-Schwefelcarbonylkomplexe

Komplex	$^1\text{H-NMR}$ [ppm]	ν_{CO} [cm $^{-1}$]	t)
$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_5)_2]$		2020s ^f 1960ss 1940s	2020s ^g 1965s 1940s
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$	7.3(8,m) ^a ,b) 3.1(4,m)	2020s ^f 1940ss 1880sh	2030s ^g 1950ss
$[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{dttd}]$	7.3(8,m) ^a ,c) 3.0(4,m) 1.9(9,d) ^s	1940s ^f 1850s	1950s ^g 1870s
$[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{dttd}]$	7.35(23,m) ^a ,b) 3.0(4,m)	1940s ^f 1870s	1950s ^g 1880s
$[\text{NMe}_4][\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_5)]$	6.9(4,m) ^a ,e) 3.3(12,s) 2.6(3,s)	2010s ^f 1880ss 1860s 1820s	2010s ^g 1890s 1865s 1820s
$[\text{NEt}_4]_2[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{S}_2)]$	6.9(4,m) ^a ,p) 3.1(16,m) 1.25(24,m)	1980s ^f 1860ss 1810s 1765s	1995s ^o 1880ss 1835s 1780ss

$[\text{NEt}_4]_4[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]$	6.9 (8,m) a), c) 3.2 (32,m) 1.2 (48,m)	1875ss ^f 1750ss 1725sh	1895ss ^o 1775ss 1740sh
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3\}]$	1.2 (3,s) a), e) 2.6 (9,s) 2.75 (6,s)	1920s ^f 1800s 1780sh	1930s ^j 1815ss
$[\text{Mo}(\text{CO})_4\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3\}]$	2.45 (6,s) a), h) 2.15 (3,s) 2.75 (4,d) 2.6 (2,s) 1.2 (3,s)	2020s ^f 1925s 1880s 1850sh	2020s ^k 1915ss 1890s 1860s
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$	7.2 (8,m) a), c), d) 3.1 (4,s) 2.45 (6,s)	1920s ^f 1795ss 1820sh	1935ss ⁿ 1905ss 1825s 1755s
$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dapte}]$	6.4 (8,m) a), i), d) 4.6 (4,s) 2.8 (4,s)	1920s ^f 1800ss 1895sh	1895s ^l 1750ss
	7.2 (8,m) a), m) 5.05 (4,s) 2.75 (4,m)	1920ss ⁿ 1900ss 1805s 1790sh 1760s	1930ss ^g 1820s 1810s

a) Zahlen in Klammern rel. Intensität, s = Singulett, m = Multiplett, d = Dublett, b) in CD_2Cl_2 , c) $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, d) Solvolyse, e) $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, f) in KBr, g) in THF, h) CDCl_3 , i) CD_3CN , j) CH_2Cl_2 , k) CHCl_3 , l) DMSO, m) $\text{d}_8\text{-THF}$, n) DMF, o) CH_3OH , p) CD_3OD , r) CH_3CN , s) $^J\text{P-CH}_3 = 10\text{Hz}$, t) ss = sehr stark, s = stark, sh = Schulter.

3. Experimentelles

3.1 Allgemeines

Alle Reaktionen wurden unter N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden absolutiert und mit Stickstoff gesättigt. Photochemische Reaktionen wurden mit einem 150 W - Quecksilbertauchbrenner der Fa. Original-Quarzlampenbau Hanau durchgeführt. Die IR-Spektren wurden mit den Spektrometern PE 577 der Fa. Perkin-Elmer und IMR 16 der Fa. Zeiss vermessen. Die Lösungsspektren wurden in CaF_2 -Küvetten aufgenommen; die Absorptionen der Lösungsmittel wurden kompensiert. Festsubstanzen wurden als KBr-Preßlinge vermessen. Die Aufnahme der 1H -NMR-Spektren erfolgte mit dem JNM-PXM 60 der Fa. Jeol und die Massenspektren mit den Geräten 311 A und 212 der Fa. Varian MAT.

Die Darstellung der Ausgangsverbindungen erfolgte nach folgenden Literaturzitaten: 2,3,8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan, dttd- H_2 [76], 1,2-Di(o-amino-phenylthio)-ethan, dapte [77], o-Methylthiobenzolthiol [49], o-Benzoldithiol [78], $Mo(CO)_4Cl_2$ [37,79], $Mo_2(CH_3COO)_4$ [61], 1,2-Di(phenylthio)-ethan, pte [43], 1,1,1-Tris(methylthio)methyl)-ethan [80a,b], $K_4Mo_2Cl_8$ [63a,b], $[Mo(CO)_4dppe]$ [53,54], $[Mo(CO)_3dppeI_2]CH_2Cl_2$ [64] und $Mo(NO)_2Cl_2$ [57].

3.2 Synthesen

3.2.1 Synthese von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$

Zu einer Lösung von 1,1 g (3,6 mmol) dttd- H_2 in 50 ml EtOH wird bei RT über eine Fritte 1 g (3,6 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ in 20 ml EtOH innerhalb von 10 min zuge-
tropft. Nach 15 min. Rühren werden die abgeschiedenen
blaugrünen Kristalle abfiltriert, mit EtOH gewaschen
und 5 h im Hochvakuum getrocknet.

Smp.: Zers. ab 50°C. Ausbeute: 1,2 g, 69 % d. Th. bezo-
gen auf $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$. Elementaranalyse: Gef.: C, 42.05;
H, 2.74 %; ber. für $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}] (\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}_4\text{Mo})$ (488,53),
C, 41.80; H, 2.48 %.

3.2.2 Synthese von $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{dttd}]$

488 mg (1 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$ in 30 ml THF werden bei
RT mit einer Lösung von 80 mg (1,05 mmol) PMe_3 in THF
versetzt und 45 min. gerührt. Beim Überschichten der
Reaktionslösung mit Et_2O fallen innerhalb von 8 h
schwarzgrüne Kristalle aus, die abfiltriert, mit
 Et_2O gewaschen und im Hochvakuum 5 h getrocknet wer-
den.

Smp.: Zers. ab 50°C. Ausbeute: 120 mg, 22% d. Th. be-
zogen auf $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$. Elementaranalyse: Gef.:
C, 42.77; H, 3.64 %; Molmasse: 538 (^{98}Mo) (FD-massen-

spektrometrisch); ber. für $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{dttd}]$
($\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{PS}_4\text{Mo}$) (536,4) C, 42.52; H, 3.95 %.

3.2.3 Synthese von $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{dttd}]$

230 mg (0,47 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$ in 15 ml THF werden zu einer Lösung von 120 mg (0,46 mmol) PPh_3 in 4 ml THF getropft. Nach 10 min. Rühren bei RT wird wenig braunschwarzer Niederschlag (geringe ν_{CO} -Bandenintensität) abfiltriert. Das Filtrat wird 8 h auf -20°C gekühlt, die ausgefallenen schwarzgrünen Kristalle werden abfiltriert, mit Et_2O gewaschen und 4 h im Hochvakuum getrocknet.

Smp.: Zers. ab 80°C . Ausbeute: 110 mg, 32 % d. Th. bezogen auf $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$. Elementaranalyse: Gef.: C, 55.94; H, 3.91 %; Molmasse: 725 (^{98}Mo) (EI-massenspektrometrisch); ber. für $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{dttd}]$ ($\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{PS}_4\text{Mo}$) (722,85); C, 56.35; H, 3.73 %.

3.2.4 Reaktion von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$ mit dppe

123 mg (0,25 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$ in 15 ml THF werden mit 110 mg (0,27 mmol) dppe in 10 ml THF versetzt. Nach 90 min Rückflußerhitzen wird wenig violettblaues Pulver abfiltriert, das nach dem Waschen mit THF und Trocknen im Hochvakuum im KBr-IR-Spektrum eine

ν_{CO} -Bande bei 1900 cm^{-1} zeigt. Das braune Filtrat wird 1 h unter N_2 -Durchleitung bestrahlt. Nach 48 h sind schwarzrote, carbonylfreie Kristalle ausgefallen, die abfiltriert, mit THF gewaschen und 5 h im Hochvakuum getrocknet werden.

Ausbeute: 920 mg, 45 % d. Th. bezogen auf $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$.
Elementaranalyse: Gef.: C, 60.33; H, 4.39 %; Molmasse: (massenspektrometrisch EI und FD) M^+ -28 (775) (^{98}Mo); ber. für $[\text{Mo}(\text{dppe})\text{dttd}]$ ($\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{S}_4\text{Mo}$) (803); C, 59.83; H, 4.53 %.

3.2.5 Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dppeI}_2]\text{CH}_2\text{Cl}_2$ mit Li_2dttd
890 mg (0,97 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dppeI}_2]\text{CH}_2\text{Cl}_2$ in 30 ml THF werden zu einer Li_2dttd -Lösung (3,1 ml (1,94 mmol) n-Butyl-Li + 0,3 g (0,97 mmol) dttd-H_2) in 10 ml THF gefügt und 2 h bei RT gerührt. Dann wird das THF abkonzentriert und der schwarzbraune Rückstand in 10 ml Aceton aufgenommen, filtriert und der bei -20°C ausgefallene, rotbraune Feststoff 6 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 230 mg, 19 % d. Th. bezogen auf $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dppeI}_2]\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Elementaranalyse: Gef.: C, 64.83; H, 4.80%; ber. für $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{dppe})_2\text{dttd}]$ ($\text{C}_{68}\text{H}_{60}\text{O}_2\text{P}_4\text{S}_4\text{Mo}$) (1257,52) C, 64.94; H, 4.81%.

3.2.6 Synthese von $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{dppe})\text{dtt}]$

245 mg (0,79 mmol) dtt-H_2 in 10 ml CH_3OH werden mit 37 mg Na/10 ml CH_3OH gerührt. Dann wird das Lösungsmittel abkondensiert, das weiße Natriumsalz in 50 ml Aceton aufgenommen und 720 mg (0,79 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dppeI}_2]$ in 20 ml Aceton zugefügt. Die Reaktionslösung wird 2 h bei RT gerührt, filtriert und auf -20°C gekühlt. Die nach zwei Tagen ausgefallenen roten Kristalle werden abfiltriert, mit wenig Aceton gewaschen und 6 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 120 mg, 18 % d. Th. bezogen auf $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dppeI}_2]$. CH_2Cl_2 . Elementaranalyse: Gef.: C, 59.1; H, 4.54 %; ber. für $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{dppe})\text{dtt}]$ ($\text{C}_{41}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_4\text{Mo}$) (831,01); C, 59.25; H, 4.38 %.

3.2.7 Synthese von $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{dtt}]$

320 mg (1,41 mmol) $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2$ in 30 ml CH_3OH werden mit 440 mg (1,41 mmol) dtt-H_2 in 20 ml CH_3OH unter Rückfluß erhitzt. Nach 24 h werden schwarzbraune Kristalle abfiltriert, mit CH_3OH gewaschen und 6 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 510 mg, 78 % d. Th. bezogen auf $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2$. Elementaranalyse: Gef.: C, 45.36; H, 3.68; N, 1.20 %;

Molmasse: 467 (^{98}Mo) (massenspektrometrisch EI und FD);
ber. für $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{dttd}]$ ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_4\text{Mo}$) (464,52);
C,36.20; H,2.61; N,6.03 .

3.2.8 Synthese von $[\text{NMe}_4][\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$

590 mg (3,7 mmol) o-Methylthiobenzolthiol werden mit
1,73 g (3,7 mmol) NMe_4OH (20%ig in CH_3OH) versetzt
und bei 100°C zu 1g $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in 100 ml n-Butanol gefügt.
Innerhalb von 15 min. sind 200 ml (8,9 mmol) CO ent-
wickelt. Beim Abkühlen auf RT fallen gelbbraune Nadeln
aus, die mit Hexan gewaschen und 6 h im Hochvakuum ge-
trocknet werden.

Ausbeute: 1,42 g, 85 % d. Th. bezogen auf $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Elementaranalyse: Gef.: C,40.96; H,4.26; N,3.48 %;

ber. für: $[\text{NMe}_4][\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ ($\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{S}_2\text{Mo}$)
(437,47); C,41.19; H,4.39; N,3.20%.

3.2.9 Synthese von $[\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_4]$

125 mg (3,2 mmol) Kalium werden in 10 ml CH_3OH gelöst
und mit 500 mg (3,2 mmol) o-Methylthiobenzolthiol
sowie 340 mg (0,8 mmol) $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ in 20 ml CH_3OH ver-
setzt. Von der anfangs gelben, dann rotbraunen Sus-
pension wird der ausgefallene schwarze, mikrokristalline
Komplex nach 1,5 h abfiltriert, mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Et}_2\text{O}$ gewaschen

und im Hochvakuum 6 h getrocknet.

Ausbeute: 320 mg, 49 % d. Th. bezogen auf $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$.

Elementaranalyse: Gef.: C, 41.37; H, 3.59%; ber. für $[\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_4]$ ($\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{S}_8\text{Mo}_2$) (813,04); C, 41.36; H, 3.4

3.2.10 Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit $(\text{NMe}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)$
zu $[\text{NMe}_4]_2[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$ "

540 mg (3,79 mmol) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SH})_2$ werden mit 3,54 g (3,8 mmol) NMe_4OH (20%ig in CH_3OH) versetzt und bei 85 °C in eine Lösung von 1 g (3,79 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in 100 ml n-Butanol getropft. Die nach 15 min. ausgefallenen, orangefarbenen Kristalle werden abfiltriert, mit Et_2O /Hexan gewaschen und 5 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,55 g, 82 % d. Th. bezogen auf $\text{Mo}(\text{CO})_6$.
Elementaranalyse: Gef.: C, 43.43; H, 5.83; N, 5.69 %; ber. für $[\text{NMe}_4]_2[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$ ($\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2\text{Mo}$) (496,60); C, 43.53; H, 5.70, N, 5.64 %.

3.2.11 Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit $\text{Li}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)$ im
Einschlußrohr zu $\text{Li}_2[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$

500 mg (3,52 mmol) o-Benzoldithiol in 20 ml THF werden bei -78 °C mit 7 mmol n-Butyl-Lithium in n-Hexan versetzt, auf RT erwärmt und in einem Einschlußrohr mit 1 g (3,79 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in 20 ml THF 24 h auf 120 °C erhitzt. Die erhaltene Li-Salz-Lösung ist die Ausgangslösung für die Darstellung der PPh_4 - und NEt_4 -Komplexe.

3.2.12 Synthese von $\left[\text{PPh}_4\right]_2\left[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)\right]$

10 ml der Reaktionslösung von Versuch 3.2.11 werden mit einer Lösung von 450 mg (1,07 mmol) PPh_4Br in 20 ml CH_3OH überschichtet und 12 h auf -20°C gekühlt.

Die ausgefallenen roten Kristalle werden abfiltriert, mit CH_3OH /Hexan gewaschen und im Hochvakuum 6 h getrocknet.

Ausbeute: 330 mg, 68 % d. Th. bezogen auf $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Elementaranalyse: Gef.: C, 67.05; H, 4.00%; ber. für

$\left[\text{PPh}_4\right]_2\left[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)\right]$ ($\text{C}_{58}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2\text{Mo}$) (1027,14);
C, 67.82; H, 4.33%.

3.2.13 Synthese von $\left[\text{NEt}_4\right]_2\left[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)\right]$

40 ml einer nach Versuch 3.2.11 dargestellten Lösung werden mit 1,2 g (6,5 mmol) NEt_4Cl in 20 ml CH_3OH überschichtet und 48 h auf -20°C gekühlt. Die ausgefallenen gelben Kristalle werden abfiltriert, mit CH_3OH gewaschen und 6 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,04 g, 45 % d. Th. bezogen auf $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Elementaranalyse: Gef.: C, 51.76; H, 7.50; N, 4.47%;

ber. für $\left[\text{NEt}_4\right]_2\left[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)\right]$ ($\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2\text{Mo}$) (608,84); C, 51.29; H, 7.30; N, 4.41%.

3.2.14 Synthese von $\left[\text{NEt}_4\right]_4\left[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2\right]$

465 mg (1,76 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in 20 ml CH_3OH werden mit

384 mg (1,76 mmol) $K_2C_6H_4S_2$ in 20 CH_3OH versetzt. Die klare Lösung wird unter Rückfluß erhitzt, bis ca 130 ml CO entwickelt sind und anschließend bei RT mit einer NEt_4Cl -Lösung (1g/20ml CH_3OH) überschichtet. Die bei $-78^\circ C$ ausgefallenen gelbbraunen Kristalle werden aus CH_3OH umkristallisiert.

Ausbeute: 820 mg, 80 % d. Th. bezogen auf $Mo(CO)_6$.

Elementaranalyse: Gef.: C, 51.77; H, 7.63; N, 4.70%;
ber. für $[NEt_4]_4[Mo_2(CO)_6(C_6H_4S_2)_2]$ ($C_{50}H_{88}N_4O_6S_4Mo_2$)
(1161,66); C, 51.70; H, 7.65; N, 4.82 %.

3.2.15 Oxidation von $[NEt_4]_4[Mo_2(CO)_6(C_6H_4S_2)_2]$ mit Luft

In eine nach 3.2.14 bereiteten Reaktionslösung wird so lange Luft durchgeleitet, bis die gelbgrüne Lösung tiefblau gefärbt und IR-spektroskopisch kein CO mehr nachzuweisen ist. Die bei RT ausgefallenen bronzefarbenen Kristalle werden mit CH_3OH gewaschen und 6 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 520 mg, 45 % d. Th. bezogen auf $Mo(CO)_6$.

Elementaranalyse: Gef.: C, 51.78; H, 7.61; N, 3.98%;
ber. für $[NEt_4]_2[MoO(C_6H_4S_2)_2]$ ($C_{28}H_{48}N_2O_4S_4Mo$)
(653,02); C, 51.50; H, 7.42; N, 4.29 %.

3.2.16 Umsetzung von Mo(CO)_6 mit $\text{Li}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2$ und nachfolgende Oxidation mit Luft

1 g (3,79 mmol) Mo(CO)_6 in 20 ml diglyme (Diäthylenglykoldimethylether) werden mit einer $\text{Li}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2$ -Lösung (1,08 g $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2\text{H}_2$ (7,6 mmol) + 9,5 mmol n-Butyl-Lithium) in 10 ml diglyme versetzt und auf 150°C erhitzt. Nach 20 min. wird das diglyme abkondensiert, der schwarzgrüne Rückstand in 20 ml CH_3OH aufgenommen, filtriert und mit Luft bis zur dunkelblauen, carbonyl-freien Lösung oxidiert. Die nach dem Überschichten der Reaktionslösung mit NEt_4Cl (1g (6,03 mmol) / 20 ml CH_3OH) nach 12 h bei -20°C ausgefallenen orangefarbenen Kristalle werden abfiltriert, mit CH_3OH gewaschen und 10 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 910 mg, 37 % d. Th. bezogen auf Mo(CO)_6 .

Elementaranalyse: Gef.: C, 51.54; H, 7.4%; N, 3.24%;

ber. für $[\text{NEt}_4]_2[\text{MoO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]$ ($\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_4\text{Mo}$) (673,62);
C, 51.50; H, 7.42; N, 4.29 %.

3.2.17 Reaktion von $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ mit o-Benzoldisulfol

380 mg (0,88 mmol) $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ in 50 ml THF werden mit einer $\text{Li}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2$ -Lösung (0,5 g (3,32 mmol), $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2\text{H}_2$ + 7 mmol n-Butyl-Li) in 10 ml THF versetzt. Dabei färbt sich die gelbe Lösung sofort violett, dann violettrot.

Nach 2 h Rückflußerhitzen wird auf -20°C gekühlt und die nach 48 h ausgefallenen schwarzroten Kristalle werden abfiltriert, mit THF gewaschen und 6 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 410 mg, 45 % d. Th. bezogen auf $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$.
Elementaranalyse: Gef.: C, 42.4; H, 5.56 %; ber. für $\text{Li}_2[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_2]2\text{THF}$ ($\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{S}_2\text{Li}_2\text{Mo}$) (512.44):
C, 42.18; H, 5.13 %.

3.2.18 Reaktion von $\text{K}_4\text{Mo}_2\text{Cl}_8$ mit o-Benzoldithiol

200 mg (0,31 mmol) $\text{K}_4\text{Mo}_2\text{Cl}_8$ in 20 ml THF werden mit einer $\text{Li}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2$ - Lösung (180 mg (1,24 mmol) $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2\text{H}_2$ + 2,5 mmol n-Butyl-Li) in 10 ml THF versetzt und 12 h unter Rückfluß erhitzt. Beim Kühlen auf -20°C fällt der Komplex als schwarzer Feststoff aus, der abfiltriert, mit THF gewaschen und 8 h im Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 130 mg, 39 % d. Th. bezogen auf $\text{K}_4\text{Mo}_2\text{Cl}_8$.
Elementaranalyse: Gef.: C, 37.82; H, 3.73 %; ber. für $\text{K}_4[\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_4]2\text{THF}$ ($\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{S}_8\text{K}_4\text{Mo}_2$) (1053,52):
C, 36.48; H, 3.07 %.

3.2.19 Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit $(\text{NMe}_4)_2\text{dttd}$

500 mg (1,61 mmol) dttd-H_2 in 30 ml CH_3OH werden mit 1,46 g (3,22 mmol) NMe_4OH (20%ig in CH_3OH) versetzt

und bei RT zu 425 mg (1,61 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in 20 ml CH_3OH gefügt. Die nach 4 h Rückflußerhitzen ausgefallenen olivfarbenen Mikrokristalle werden abfiltriert, mit CH_3OH gewaschen und 8 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 520 mg, 79 % d. Th. bezogen auf $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Elementaranalyse: Gef.: C, 42.58; H, 4.74; N, 3.00 %;

ber. für $[\text{NMe}_4]_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_6\text{dttd}]$ ($\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_4\text{Mo}_2$)
(816,9); C, 41.17; H, 4.45; N, 3.43 %.

3.2.20 Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit K_2dttd

425 mg (1,61 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in 20 ml CH_3OH werden mit einer K_2dttd -Lösung (500 mg (1,61 mmol) dttd-H_2 + 130 mg Kalium in 10 ml CH_3OH) versetzt und unter Rückfluß 2 h erhitzt. Die filtrierte Lösung wird anschließend mit 2 ml NMe_4OH (20%ig in CH_3OH) überschichtet und auf -20°C gekühlt. Die nach 48 h ausgefallenen olivfarbenen Mikrokristalle werden abfiltriert, mit CH_3OH gewaschen und 8 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 590 mg, 90 % d. Th. bezogen auf $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Elementaranalyse: Gef.: C, 42.76; H, 5.29; N, 3.17 %;

ber. für $[\text{NMe}_4]_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_6\text{dttd}]$ ($\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_4\text{Mo}_2$)
(816,9); C, 41.17; H, 4.45; N, 3.43 %.

3.2.21 Synthese von $\left[\text{Mo}(\text{CO})_3 \{ \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3 \} \right]$ und $\left[\text{Mo}(\text{CO})_4 \{ \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3 \} \right]$

1,18 g (4,47 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in 70 ml THF werden mit 0,94 g (4,47 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3$ versetzt und 24 h unter Rückfluß erhitzt. Die bei -20°C nach 24 h ausgefallenen gelben Kristalle von $\left[\text{Mo}(\text{CO})_3 \{ \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3 \} \right]$ werden abfiltriert, mit THF/Hexan gewaschen und 6 h im Hochvakuum getrocknet.

Smp.: Zers. 106°C . Ausbeute: 420 mg, 24 % d. Th. bezogen auf $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Elementaranalyse: Gef.: C, 33.25; H, 4.59 %; Molmasse: 392 (^{98}Mo) (EI- und FD- massenspektrometrisch); ber. für $\left[\text{Mo}(\text{CO})_3 \{ \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3 \} \right]$ ($\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}_3\text{Mo}$) (390.47); C, 33.83; H, 4.66 %.

Die Mutterlauge wird anschließend zur Trockne gezogen, der Rückstand in 10 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und die klare Lösung mit Hexan überschichtet. Die bei -20°C ausgefallenen Kristallnadeln von $\left[\text{Mo}(\text{CO})_4 \{ \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3 \} \right]$ werden abfiltriert, mit Hexan gewaschen und 6 h im Hochvakuum getrocknet.

Smp.: 102°C . Ausbeute: 820 mg, 44% d. Th. bezogen auf $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Elementaranalyse: Gef.: C, 34.68; H, 4.49 %; Molmasse: 420 (^{98}Mo) (EI- und FD- massenspektrometrisch) ber. für $\left[\text{Mo}(\text{CO})_4 \{ \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3 \} \right]$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_3\text{Mo}$) (418,48); C, 34.44; H, 4.34 %.

3.2.22 Reaktion von $\left[\text{Mo}(\text{CO})_4 \left\{ \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3 \right\} \right]$ mit LiEt_3H

545 mg (1,3 mmol) $\left[\text{Mo}(\text{CO})_4 \left\{ \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3 \right\} \right]$ in 20 ml THF werden mit 2,6 mmol LiEt_3H versetzt und unter Rückfluß erhitzt. Dabei findet ein Farbwechsel von gelb über gelbrot nach weinrot statt. Nach 1 h wird die Reaktionslösung bei RT mit NMe_4Cl (425 mg (3,9 mmol)/10 ml CH_3OH) überschichtet. Der bei -20°C ausgefallene flockige Feststoff wird nach dem Abfiltrieren und Waschen mit THF 6 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 270 mg, 81 % d. Th. bezogen auf $\left[\text{Mo}(\text{CO})_4 \left\{ \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3 \right\} \right]$. Elementaranalyse: Gef.: C, 34.36; H, 6.46; N, 5.31 %; ber. für $\left[\text{NMe}_4 \right]_2 \left[\text{Mo}_2(\text{CO})_6\text{H}_2 \right]$ ($\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6\text{Mo}_2$) (510.42); C, 32.94; H, 5.14; N, 5.49 %.

3.2.23 Synthese von $\left[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{pte} \right]$

1 g (3,79 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in 30 ml THF werden mit einer Lösung von 930 mg (3,79 mmol) pte in 20 ml THF versetzt und 16 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Einengen der Mutterlauge auf die Hälfte des Volumens, wird mit 30 ml Hexan überschichtet. Die bei -20°C ausgefallenen hellgelben Kristalle werden abfiltriert, mit Hexan gewaschen und 6 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 1,43 g, 87 % d. Th. bezogen auf $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Elementaranalyse: Gef.: C,47.72; H,3.15 %; Molmasse: 456 (^{98}Mo) (EI-massenspektrometrisch); ber. für $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{pte}]$ ($\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2\text{Mo}$) (454.44); C,47.57; H,3.11 %.

3.2.24 Synthese von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dtddd}]$

214 mg (0,81 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in 10 ml THF werden mit 275 mg (0,81 mmol) dtddd in 10ml CH_3OH versetzt und 15 min. zum Sieden erhitzt. Die beim Abkühlen auf RT ausgefallenen hellgelben Kristalle werden abfiltriert, mit THF gewaschen und 6 h im Hochvakuum getrocknet. Smp.: Zers.: ab 165°C ; Ausbeute: 310 mg, 74 % d. Th. bezogen auf $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Elementaranalyse: Gef.: C,44.33; H,3.69 %; Molmasse: 521 (^{98}Mo) (FD-massenspektrometrisch) ber. für $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dtddd}]$ ($\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}_4\text{Mo}$) (518,61); C,44.06; H,3.50 %.

3.2.25 Synthese von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dapte}]$

500 mg (1,89 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in 20 ml CH_3OH werden mit 530 mg (1,89 mmol) dapte in 20 ml CH_3OH versetzt und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Die schon aus der heißen Reaktionslösung ausgefallenen hellgelben Kristalle werden abfiltriert, mit CH_3OH gewaschen und 6 h im Hochvakuum getrocknet.

Smp.: Zers.: ab 143°C , Ausbeute: 550 mg, 64 % d. Th. bezogen auf $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Elementaranalyse: Gef.: C,44.74;

H, 3.42; N, 5.86 %; Molmasse: 458.5 (^{98}Mo) (FD-massenspektroskopisch); ber. für $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dapte}]$ ($\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2\text{Mo}$) (456,47); C, 44.73; H, 3.54; N, 6.14 %.

3.2.26 Reaktion von $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ mit dapte

1 g (3,79 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ werden bei -78°C mit Cl_2 umgesetzt, dann wird auf RT erwärmt, das $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ in 30 ml CH_3OH aufgenommen und mit 1,04 g (3,78 mmol) dapte in 40 ml CH_3OH versetzt. Nach 12-stündigem Rühren bei RT wird der olivfarbene Feststoff abfiltriert, mit CH_3OH gewaschen und 6 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 700 mg, 41 % d. Th. bezogen auf $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Elementaranalyse: Gef.: C, 39.72; H, 3.46; N, 6.01 %; ber. für $[\text{Mo}_2(\text{CO})_2\text{Cl}_3(\text{dapte})_2]$ ($\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_4\text{Cl}_3\text{Mo}_2$) (907,4); C, 39.71; H, 3.56; N, 6.18 %.

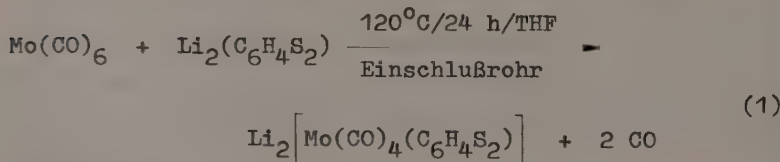
4. Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der Koordinationseigenschaften von Organoschwefel-Verbindungen gegenüber Mo(O)- und Mo(II)-Zentren.

Zu diesem Zweck waren die Reaktionen von Thiolaten, Thioetherthiolaten und Thioethern wie z. B. o-Benzoldithiol $C_6H_4(SH)_2$, o-Methylthiobenzoldithiol $CH_3SC_6H_4SH$, 2,3,8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan dttd- H_2 , 1,1,1-Tris(methylthiomethyl)-ethan $CH_3C(CH_2SCH_3)_3$, 1,2-Di(phenylthio)-ethan pte, 3,4,9,10-Dibenzo-2,5,8,11-tetrathiadodecan dtddd und 1,2-Di(o-aminophenylthio)-ethan dapte mit Molybdän-Komplexen zu untersuchen, um zu schwefelkoordinierten Mo-Zentren zu gelangen, deren Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen wie N_2 , CO, N_2H_4 und Phosphinen geprüft werden sollte.

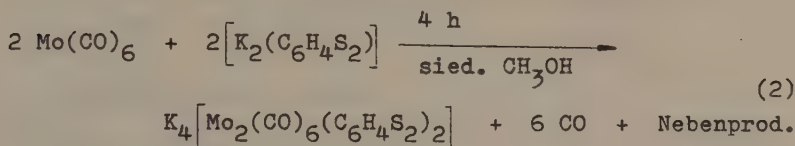
Es konnte erstmals gezeigt werden, daß Thiolat-Ionen stabile Bindungen mit Mo(O)-Zentren ausbilden.

Bei der Umsetzung von $Mo(CO)_6$ mit $(C_6H_4S_2)^{2-}$ im Einschlußrohr nach Gl. 1

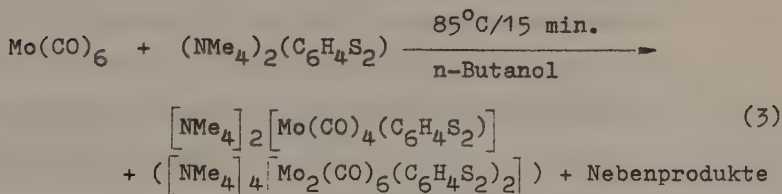


wird ein Mo(O)-Benzoldithiolat-Komplex gebildet, der

als $\left[\text{NEt}_4 \right]_2 \left[\text{Mo}(\text{CO})_4 (\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2) \right]$ charakterisiert wurde.
Durch die Umsetzung nach Gl. 2



ließ sich auch ein $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Komplex erhalten, der mit NEt_4Cl als das zweikernige $\left[\text{NEt}_4 \right]_4 \left[\text{Mo}_2(\text{CO})_6 (\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2 \right]$ ausgefällt und identifiziert wurde. Bei der Reaktion von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit $(\text{NMe}_4)_2 (\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)$ in n-Butanol nach Gl. 3

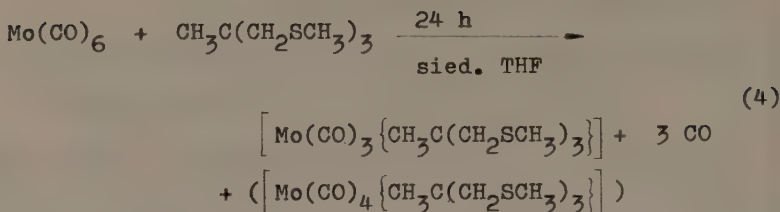


bildet sich hingegen ein Gemisch der $\text{Mo}(\text{CO})_4$ - und $\text{Mo}(\text{CO})_3$ - Komplexe, aus dem sich die einzelnen Komponenten nicht in reiner Form isolieren lassen.

Die Luftoxidation von $\left[\text{NEt}_4 \right]_4 \left[\text{Mo}_2(\text{CO})_6 (\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2 \right]$ in CH_3OH führt zu dem Oxo-Mo(IV)-Komplex $\left[\text{NEt}_4 \right]_2 \left[\text{MoO} (\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2 \right]$.

Bei der Untersuchung der Koordinationseigenschaften mehrzähliger Thioether wurde gefunden, daß der Alkylthioether 1,1,1-Tris(methylthiomethyl)-ethan $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3$ sowohl als zwei- wie auch als dreizähliger

Ligand fungieren kann. Nach Gl. 4



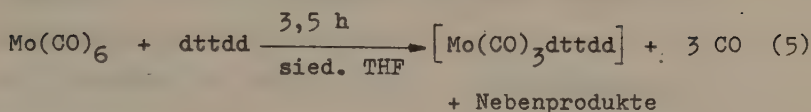
erhält man nebeneinander den Mo(CO)_3 - wie auch den Mo(CO)_4 - Komplex; in letzterem ist eine Thioetherfunktion nicht an das Mo-Zentrum koordiniert.

$[\text{Mo(CO)}_4\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3\}]$ läßt sich photochemisch unter CO-Abspaltung in den Mo(CO)_3 -Komplex überführen. Bei längerer Bestrahlung unter N_2 findet die photochemisch induzierte Zersetzung des Thioethers und die Bildung von Mo(CO)_6 bzw. nicht näher untersuchten Zersetzungsprodukten statt.

Die Reaktion von $[\text{Mo(CO)}_4\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3\}]$ mit LiEt_3H liefert Hinweise auf die Abspaltung des Thioether-Liganden und die Bildung des Hydrid-Komplexes $[\text{NMe}_4]_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_6\text{H}_2]$.

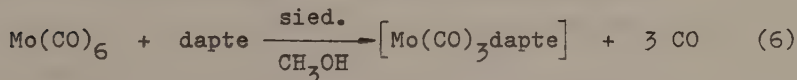
Die Substitution von CO in Mo(CO)_6 durch Thioether bleibt stets auf der Stufe von Mo(CO)_3 -Komplexen stehen. So fungiert der potentiell vierzähnnige aromatische Thioether 3,4,9,10-Dibenzo-2,5,8,11-tetrathiadodecan, dtddd maximal als dreizähnniger Ligand, wie durch die

Synthese von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttdd}]$ nach Gl. 5

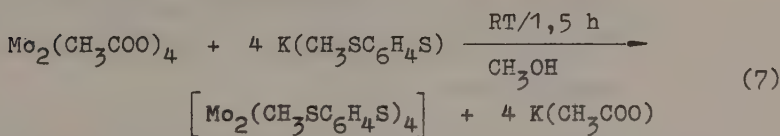


gezeigt werden konnte; $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttdd}]$ ist nur in DMSO und DMF löslich, wobei die Mo-S-Bindungen partiell und reversibel solvolysiert werden.

Auch der potentiell vierzählige Thioether-Amin-Ligand 1,2-Di(o-aminophenylthio)-ethan, dapte wirkt nur als dreizähliger Ligand und bildet bei der Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ nach Gl. 6 $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dapte}]$:



Mit dem zweizähligen Thioether-Thiol-Liganden o-Methylthiobenzolthiol, $\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{SH}$ konnte das dem $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ analoge $[\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_4]$ nach Gl. 7

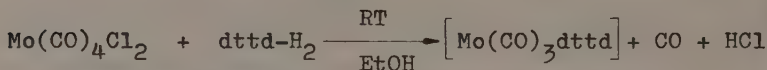


dargestellt werden. Dieser Komplex ist extrem schwerlöslich und koordiniert weder CO, N_2H_4 noch Phosphine;

bei der reduktiven Carbonylierung mit CO und Na-Staub in THF bildet er jedoch das $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]^-$ -Ion. Eine $\text{Mo}(\text{CO})_2$ -Zwischenstufe ließ sich dabei nicht beobachten.

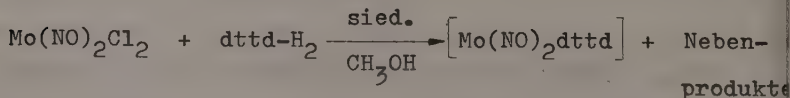
Aus $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ bzw. $\text{K}_4\text{Mo}_2\text{Cl}_8$ konnten mit $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2^{2-}$ die $\text{Mo}(\text{II})$ -Benzoldithiolat-Komplexe $\text{Li}_2[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 2\text{THF}$ und $\text{K}_4[\text{Mo}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_4] \cdot 2\text{THF}$ dargestellt werden. Sie liefern bei der reduktiven Carbonylierung mit CO und Na-Staub das $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]^{2-}$ - Ion; auch hier konnten keine intermediär gebildeten $\text{Mo}(\text{CO})_2$ -Komplexe beobachtet werden.

Mit dem vierzähligen Thioether-Thiolat-Liganden 2,3,8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan konnte aus $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ nach Gl. 8



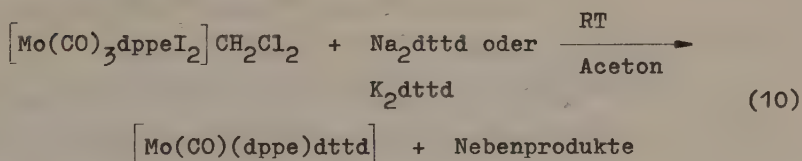
das 7-fach koordinierte $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$ synthetisiert werden.

Hinweise auf die Bildung des zu $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$ isoelektronischen Nitrosylkomplexes $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{dttd}]$ lieferte die Umsetzung nach Gl. 9



$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{dttd}]$ reagiert mit einzähnigen Phosphinen wie PR_3 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Phenyl}$) zu den Phosphinkomplexen $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)\text{dttd}]$.

Mit zweizähnigen Phosphinen wie 1,2-Bis(diphenylphosphino)-ethan, dppe entstehen stabile, CO-freie und vermutlich mehrkernige Spezies, ohne daß sich das eigentlich zu erwartende $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{dppe})\text{dttd}]$ beobachten ließ; dieser Monocarbonylkomplex konnte jedoch durch die Umsetzung nach Gl. 10



synthetisiert werden.

Die bevorzugte Bildung von $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Komplexen bei der Umsetzung von Organoschwefelliganden ließ sich auch bei der Reaktion von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit K_2dttd beobachten. Spektren und Elementaranalysen lassen sich am besten mit der Bildung des $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6\text{dttd}]^{2-}$ - Ions vereinbaren.

5. Literatur

- [1] a) C. D. Garner, *Coord. Chem. Rev.* 45 (1982) 153.
b) F. E. Massoth, *Adv. Catal.* 27 (1978) 265.
c) S. C. Schumann und H. Shalit, *Catal. Rev.* 4 (1970) 245.
d) E. I. Stiefel, *Progr. Inorg. Chem.* 22 (1977) 1.
- [2] a) E. Diemann und A. Müller, *Coord. Chem. Rev.* 10 (1973) 79.
b) A. Müller, H. Schultze, W. Sievert und N. Weinstock, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 403 (1974) 310.
c) G. Gattow und W. Flindt, *Naturwissenschaften* 57 (1970) 254.
d) P. J. Aymonino, A.C. Ranade, E. Diemann und A. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 371 (1969) 300.
e) P. J. Aymonino, A. C. Ranade und A. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 371 (1969) 295.
- [3] A. Müller, W. O. Nolte und B. Krebs, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2835.
- [4] a) D. Coucouvanis, *Progr. Inorg. Chem.* 11 (1969) 23.
b) L. Malatesta, *Gazz. Chim. Ital.* 69 (1939) 752.
c) L. Malatesta, *Gazz. Chim. Ital.* 69 (1939) 408.
d) R. Colton und G.G. Rose, *Austr. J. Chem.* 23 (1970) 1111.
e) F. W. Moore und M. L. Larson, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 998.
- [5] zum Vergleich a) J. A. McCleverty, *Progr. Inorg. Chem.* 10 (1968) 145.

- b) G. N. Schrauzer, *Acct. Chem. Res.* 2 (1969) 72.
 - c) R. Eisenberg, *Progr. Inorg. Chem.* 12 (1970) 295.
 - d) E. Hoyer und W. Dietzsch, *Z. Chem.* 11 (1971) 41.
 - e) R. P. Burns und C. A. McAuliffe, *Adv. Inorg. Chem. a. Radiochem.* 22 (1979) 303.
- [6]
- a) E. I. Stiefel, L. E. Bennett, Z. Dori, T. H. Crawford, C. Simo und H. B. Gray, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 281.
 - b) M. Gerloch, S. F. A. Kettle, J. Locke und J. A. McCleverty, *Chem. Commun.* (1966) 29.
 - c) J. A. McCleverty, J. Locke, E. J. Wharton und M. Gerloch, *J. Chem. Soc. (A)* (1968) 816.
 - d) E. I. Stiefel, Z. Dori und H. B. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 3353.
- [7]
- a) J. H. Waters, R. Williams, H. B. Gray, G. N. Schrauzer und H. W. Finck, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 4198.
 - b) G. N. Schrauzer und V. P. Mayweg, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 3235.
- [8]
- a) R. B. King, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 641.
 - b) A. Davison, N. Edelstein, R. H. Holm und A. H. Maki, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 2799.
- [9]
- a) E. Hoyer und W. Schroth, *Chem. Ind. (London)* (1965) 652.
 - b) A. E. Smith, G. N. Schrauzer, V. P. Mayweg und W. Heinrich, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 5798.

- [10] a) T. W. Gilbert, Jr und E. B. Sandell, J. Amer. Chem. Soc. 82 (1960) 1087.
b) E. I. Stiefel und H. B. Gray, J. Amer. Chem. Soc. 87 (1965) 4012.
c) E. I. Stiefel, R. Eisenberg, R. C. Rosenberg und H. B. Gray, J. Amer. Chem. Soc. 88 (1966) 2956.
- [11] J. Finster, N. Meusel, P. Müller, W. Dietzsch, A. Meisel und E. Hoyer, Z. Chem. 13 (1973) 146.
- [12] A. Callaghan, A. J. Layton und R. S. Nyholm, Chem. Commun. (1969) 399.
- [13] S. Koch, E. R. Purdy und E. I. Stiefel unveröffentlichte Ergebnisse
- [14] a) E. I. Stiefel und J. K. Gardner, Proceedings of the International Conference on Chemistry and Uses of Molybdenum, P. C. H. Mitchell Ed. , Climax Molybdenum Co. (1974).
b) J. Less. Comm. Metals 36 (1974) 521.
- [15] A. B. Blake, F. A. Cotton und J. S. Wood, J. Amer. Chem. Soc. 86 (1964) 3024.
- [16] J. R. Knox und C. K. Prout, Acta Chryst. B 25 (1969) 2281.
- [17] a) J. R. Knox und C. K. Prout, Acta Chryst B 25 (1969) 1857
b) T. J. Huang und G. P. Haight Jr., J. Amer. Chem. Soc. 93 (1971) 611.

- [18] L. Ricard, C. Martin, R. Wiest und R. Weiss,
Inorg. Chem. 14 (1975) 2300.
- [19] D. L. Stevenson und L. F. Dahl, J. Amer. Chem.
Soc. 89 (1967) 3721.
- [20] B. Spivack, Z. Dori und E. I. Stiefel, Inorg.
Nucl. Chem. Lett. 11 (1975) 501.
- [21] J. I. Gelder, J. H. Enemark, G. Woltermann, D. A.
Boston und G. P. Haight, J. Amer. Chem. Soc. 97
(1975) 1616.
- [22] P. M. Boormann, C. D. Garner, F. E. Mabbs und
T. J. King, J. Chem. Soc. Chem Commun. (1974) 663.
- [23] N. Nieuwpoort, Proceedings of the International
Conference on Chemistry and Uses of Molybdenum,
P. C. H. Mitchell Ed., Climax Molybdenum Co (1974).
- [24] a) P. W. Schneider, D. C. Bravard, J. W. McDonald
und W. E. Newton, J. Amer. Chem. Soc. 94 (1972)
8640.
b) R. N. Jowitt und P. C. H. Mitchell, J. Chem.
Soc. (A) (1969) 2631.
c) L. Ricard, J. Estienne, P. Karagiannidis, P.
Toledano, J. Fischer, A. Mitschler und R. Weiss,
J. Coord. Chem. 3 (1974) 277.
- [25] L. F. Lindoy, S. E. Livingstone und T. M. Lockyer,
Austr. J. Chem. 18 (1965) 1549.
- [26] a) R. N. Jowitt und P. C. H. Mitchell, Inorg.

- Nucl. Chem. Lett. 4 (1968) 39.
- b) Z. B. Varàdi und A. Nieuwpoort, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 10 (1974) 801.
- c) T. M. Brown und J. N. Smith, J. Chem. Soc. Dalton (1972) 1614.
- [27] E. Uhlemann und U. Eckelmann, Z. Chem. 12 (1972) 298.
- [28] J. Hyde, L. Magin und J. Zubieta, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1980) 204.
- [29] a) J. Cragel Jr., V. B. Pett, M.D. Glick und R. E. Desimone, Inorg. Chem. 17 (1978) 2885.
b) R. E. Desimone und M. D. Glick, Inorg. Chem. 17 (1978) 3574.
- [30] D. A. Brown, W. K. Glass und C. O'Daly, J. Chem. Soc. Dalton (1973) 1311.
- [31] R. G. Cavell und A. R. Sanger, Inorg. Chem. 11 (1972) 2011.
- [32] R. Colton, G. R. Scollary und J. B. Tomkins, Austr. J. Chem. 21 (1968) 15.
- [33] H. C. E. Mannerskantz und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (1962) 4454.
- [34] M. W. Anker, R. Colton und J. B. Tomkins, Rev. Pure Appl. Chem. 18 (1968) 23.
- [35] B. A. L. Crichton, J. R. Dilworth und C. J. Pickett, J. Chem. Soc. Dalton (1981) 892.

- [36] J. W. McDonald, J. L. Corbin und W. E. Newton,
J. Amer. Chem. Soc. 97 (1975) 1970.
- [37] W. E. Newton, J. L. Corbin und J. W. McDonald,
Inorganic Synthesis 18 (1978) 53.
- [38] T. R. Webb, C. C. Cheng, E. Heavlin und R. A. Little,
Inorg. Chim. Acta 49 (1981) 107 und zitierte Literatur.
- [39] F. A. Cotton und F. Zingales, Inorg. Chem. 1 (1962)
145.
- [40] G. R. Dobson, Inorg. Chem. 8 (1969) 90.
- [41] G. R. Dobson und G. C. Faber, Inorg. Chim. Acta 1
(1967) 87.
- [42] R. Ros, M. Vidali und R. Graziani, Gazz. Chim. Ital.
100 (1970) 407.
- [43] J. A. Conner und G. A. Hudson, J. Chem. Soc. Dalton
(1975) 1025.
- [44] M. Cannas, G. Carta, D. DeFilippo, G. Marongiu und
E. F. Trogu, Inorg. Chim. Acta 10 (1974) 145.
- [45] D. Sevdic und L. Fekete, Inorg. Chim. Acta 51 (1982)
111.
- [46] a) K. B. Swedo und J. H. Enemark, J. Chem. Ed. 56
(1979) 70.
b) A. J. Thomson und R. N. F. Thorneley, Chem. Brit.
(1982) 176.
- [47] a) A Treatise on Dinitrogen Fixation, Ed. by R.W.F.
Hardy, F. Bottomley und R. C. Burns, J. Wiley and
Sons, New York 1979.

- b) W. Newton, J. R. Postgate und C. Rodriguez-Barruecu, Recent Developments in Nitrogen Fixation, Acad. Press 1977.
- c) J. Chatt und R. L. Richards, L. M. da Camara Pina Chemistry of Nitrogen Fixation, Acad. Press 1980.
- [48] a) D. Sellmann, Angew. Chem. 86 (1974) 692.
b) G. N. Schrauzer, Angew. Chem. 87 (1975) 579.
c) M. Aresta und A. Sacco, Gazz. Chim. Ital. 102 (1972) 755.
d) J. Chatt und R. L. Richards, J. Organomet. Chem. 239 (1982) 65.
- [49] D. Sellmann, P. Kreutzer und E. Unger, Z. Naturforsch. 33'b (1978) 190.
- [50] teilweise veröffentlicht: D. Sellmann und J. Schwarz J. Organomet. Chem. im Druck
- [51] R. Colton, Coord. Chem. Rev. 6 (1971) 269.
- [52] W. Anker, R. Colton, C. J. Rix und J. B. Tomkins, Austr. J. Chem. 22 (1969) 1341.
- [53] J. Chatt und H. R. Watson, J. Chem. Soc. (1961) 4980
- [54] A. A. Chalmer, J. Lewis und R. Whyman, J. Chem. Soc. (A) (1967) 1817.
- [55] K. Seyferth und R. Taube, J. Organomet. Chem. 229 (1982) 275 und zitierte Literatur.
- [56] a) J. H. Enemark und R. D. Feltham, Proc. Nat. Acad. Sci USA, 69 (1972) 3534.

- b) J. H. Enemark und R. D. Feltham, *Coord. Chem. Rev.* 13 (1974) 339.
- [57] F. A. Cotton und B. F. G. Johnson, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 1609.
- [58] R. D. Feltham, W. Silverthorn und G. McPherson, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 344.
- [59] W. Ludwig, Diplomarbeit 1981, Universität Erlangen.
- [60] H. Behrens und N. Harder, *Chem. Ber.* 97 (1964) 426.
- [61] F. A. Cotton, *Inorganic Synthesis* 13 (1972) 87.
- [62] a) F. A. Cotton, *Chem. Soc. Rev.* 4 (1975) 27.
b) F. A. Cotton und G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, Verlag Chemie 1980, S. 889.
c) *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 921.
- [63] a) J. V. Brencic und F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 351.
b) J. V. Brencic und F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 7.
- [64] J. Lewis und R. Whyman, *J. Chem Soc. IV* (1965) 5486.
- [65] W. A. Schenk und M. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 416 (1975) 311.
- [66] J. A. Broomhead, pers. Mitteilung.
- [67] R. Dobson und L. W. Houk, *Inorg. Chim. Acta* 1:2 (1967) 287.
- [68] E. Böhlen, Dissertation Universität Erlangen 1982.
- [69] G. Lanzrath, Dissertation Universität Erlangen 1982.

- [70] J. A. Gladysz, *Aldrichimica Acta* 12 (1979) 13
und zitierte Literatur.
- [71] F. A. Cotton und G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*,
Verlag Chemie 1980, S. 1307.
- [72] a) M. Y. Darensbourg, J. L. Atwood, W. E. Hunter und
R. R. Burch Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 102 (1980) 3290
b) C. Y. Wei, M. W. Marks, R. Bau, S. W. Kirtley,
D. E. Bisson, M. E. Henderson und T. F. Koetzle,
Inorg. Chem. 21 (1982) 2256.
c) L. M. Venanzi, *Coord. Chem. Rev.* 43 (1982) 251.
- [73] W. Hieber, K. Englert und K. Rieger, *Z. Anorg. Allg.*
Chem. 300 (1959) 288.
- [74] E. W. Abel, S. K. Bhargava, P. K. Mittal, K. G.
Orell und V. Šik, *J. Chem Soc. Chem. Commun* (1982)
535 und zitierte Literatur.
- [75] M. A. Ali und S. E. Livingstone, *Coord. Chem. Rev.*
13 (1974) 101.
- [76] D. Sellmann und E. Böhlen, *Z. Naturforsch.* 33 b
(1982) 1026.
- [77] R. D. Cannon, B. Chiswell und L. Venanzi, *J. Chem.*
Soc. (1967) 1277.
- [78] J. Degani und R. Fochi, *Synthesis* 7 (1976) 471.
- [79] R. Colton und J. B. Tomkins, *Austr. J. Chem.* 19
(1966) 1143.
- [80] a) K. Brodersen, W. Rölz, G. Jordan, R. Gerbeth
und J. Ellermann, *Chem Ber.* 111 (1978) 132.

b) W. v. E. Doering und L. K. Levy, J. Amer.
Chem. Soc. 77 (1955) 509.

Jörg Schwarz

Lebenslauf

2. 4. 54 In Unna/Westfalen geboren.
Eltern: Franz Schwarz und
Gertrud Schwarz, geb. Godlewski
1. 4.61 - Besuch der Volksschule in
31. 3.65 Holzwickede
1. 4.65 - Besuch des Pestalozzi-Gymnasium
31. 3.67 in Unna
1. 4.67 - Besuch der Realschule
26. 6.70 in Unna
1. 8.70 - Ausbildung zum Chemielaboranten
15. 6.73 bei der Fa. Union in Fröndenberg
1. 8.73 - Besuch der Fachoberschule Kl. 12
31. 7.74 (Fachrichtung Chemie) in Dortmund
- 1.10.74 - Bundeswehr
31.12.75
- 1.10.75 Aufnahme des Chemiestudiums an der
Universität-Gesamthochschule Paderborn
16. 2.78 Diplom-Chemiker-Vorprüfung
22. 2.80 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
1. 3.80 - Anfertigung der Diplomarbeit unter Anleitung
10.11.80 von Herrn Prof. Dr. D. Sellmann am Lehrstuhl
für Allgemeine, Anorganische und Analytische
Chemie der Universität-Gesamthochschule
Paderborn
- 24.11.80 Beginn der Doktorarbeit unter Anleitung von
Herrn Professor Dr. D. Sellmann am Lehrstuhl
für Anorganische Chemie II der Friedrich-
Alexander-Universität-Erlangen-Nürnberg.
Tätig als wissenschaftlicher Mitarbeiter

